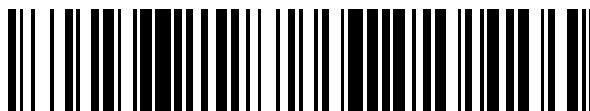


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 768 345**

51 Int. Cl.:

C09D 171/02 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01)
C08F 222/00 (2006.01)
C08F 230/08 (2006.01)
C09D 5/29 (2006.01)
C09D 133/06 (2006.01)
C08G 65/00 (2006.01)
G02B 1/10 (2015.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.07.2012 PCT/JP2012/067618**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **17.01.2013 WO13008825**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.07.2012 E 12810958 (4)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2019 EP 2733155**

54 Título: **COMPOSICIÓN FOTOCROMÁTICA CURABLE**

30 Prioridad:

11.07.2011 JP 2011152531

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.06.2020

73 Titular/es:

TOKUYAMA CORPORATION (100.0%)
1-1, Mikage-cho
Shunan-shi, Yamaguchi 745-8648, JP

72 Inventor/es:

OTANI, TOSHIAKI;
TAKENAKA, JUNJI;
MOMODA, JUNJI y
IZUMI, SHINOBU

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 768 345 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición fotocromática curable

5 **Campo técnico:**

Esta invención se refiere a una nueva composición curable útil para la producción de artículos ópticos que tienen propiedades fotocromáticas.

10 **Antecedentes en la técnica:**

Las gafas fotocromáticas son gafas que, cuando se irradian con luz que contiene rayos ultravioleta tal como de luz solar como en el exterior, desarrolla rápidamente color en sus lentes para trabajar como gafas de sol y, en el interior donde no hay irradiación de tal luz, color decolorado para trabajar como gafas transparentes ordinarias. En los últimos años, las gafas fotocromáticas que tienen tales características se han exigido más que nunca.

15 Como lentes de gafas fotocromáticas, en particular, las lentes de plástico con propiedades fotocromáticas se han usado ampliamente desde el punto de vista de bajo peso y seguridad. Para impartir a las lentes de plástico propiedades fotocromáticas, en general, se usa un compuesto fotocromático orgánico; es decir, las propiedades fotocromáticas se imparten a las lentes de plástico mediante un método llamado método de imbibición o método en masa.

20 El método de imbibición es un método para expresar propiedades fotocromáticas al tener un compuesto fotocromático embebido en las superficies de las lentes de plástico.

25 El método en masa es un método para obtener directamente lentes que tienen propiedades fotocromáticas mediante la disolución de un compuesto fotocromático en un monómero polimerizable que es, posteriormente, polimerizado.

Además de los métodos anteriores, se conoce además un método llamado método de revestimiento.

30 En el método de revestimiento, se aplica un agente de revestimiento (agente de revestimiento fotocromático) que contiene un compuesto fotocromático sobre las superficies de las lentes de plástico y se cura para formar un revestimiento (revestimiento fotocromático) que tiene propiedades fotocromáticas.

35 Sin embargo, no es fácil conseguir las propiedades fotocromáticas requeridas para las lentes de gafas fotocromáticas basándose únicamente en el delgado revestimiento fotocromático. Actualmente, por tanto, muchos lentes fotocromáticos que se utilizan prácticamente se han producido por el método de imbibición o por el método en masa.

40 En los últimos años, sin embargo, se ha desarrollado un agente de revestimiento fotocromático mediante el que las propiedades fotocromáticas pueden conseguirse incluso en forma de un revestimiento fotocromático delgado, y las expectativas para el método de revestimiento ahora están aumentando considerablemente.

45 La ventaja del método de revestimiento es que es, en principio, capaz de impartir fácilmente propiedades fotocromáticas a cualquier material de lente. En el método de imbibición, por ejemplo, el material de lente debe ser un material blando para que el compuesto fotocromático pueda dispersarse fácilmente en el mismo. En el método en masa, además, el material de lente (lentes fotocromáticas) debe producirse utilizando un monómero especial para expresar buenas propiedades fotocromáticas. El método de revestimiento, sin embargo, no tiene tales limitaciones en los materiales de lente.

50 A continuación se describen agentes de revestimiento fotocromáticos representativos (a) a (d) que se han propuesto aplicar a las lentes de gafas.

(a) Un agente de revestimiento fotocromático que comprende un oligómero de uretano en donde se disuelve un compuesto fotocromático (véase el documento de patente 1).

55 (b) Un agente de revestimiento fotocromático que comprende un monómero polimerizable que tiene un grupo (met)acrílico, un monómero polimerizable que tiene dos grupos (met)acrílicos y un monómero polimerizable que tiene tres o más grupos (met)acrílicos en combinación en una proporción específica y en donde se disuelve un compuesto fotocromático (véase el documento de patente 2).

60 (c) Un agente de revestimiento fotocromático que comprende una pluralidad de tipos de componentes de monómero polimerizables que solo se seleccionan de los monómeros polimerizables que tienen dos grupos (met)acrílicos, y en donde se disuelve un compuesto fotocromático (véase el documento de patente 3).

(d) Un agente de revestimiento fotocromático que comprende una composición curable que contiene un compuesto fotocromático, un compuesto de amina, un monómero polimerizable radicalariamente que tiene un grupo silanol y/o un monómero polimerizable radicalariamente que tiene un grupo isocianato (véase el documento de patente 4).

65 Como agente de revestimiento utilizado para la producción de dispositivos de grabación óptica, además, se ha

propuesto el (e) agente de revestimiento que comprende una solución de un silsesquioxano que tiene un grupo (met)acrílico, un poli (met)acrilato, un fotosensibilizador y un iniciador de polimerización radicalaria, en donde un compuesto fotocromático se disuelve o dispersa (véase el documento de patente 5).

5 En el uso de lentes de gafas, por otro lado, se puede idear usar la composición curable fotocromática (es decir, la composición curable usada para formar lentes) usada en el método en masa como agente de revestimiento fotocromático.

10 Como composición fotocromática curable utilizada en el método en masa, se conoce, por ejemplo, (f) una composición curable que contiene un prepolímero de poliuretano, un silsesquioxano y un compuesto fotocromático (véase el documento de patente 6).

15 Sin embargo, los revestimientos fotocromáticos formados usando los agentes de revestimiento fotocromáticos anteriores (a) a (d) tienen baja resistencia al rayado y tienden a rayarse fácilmente en la etapa de trabajar las lentes, tal como en a etapa de pulir las superficies traseras de las lentes para alcanzar los grados deseados o en la etapa de biselar las partes circunferenciales exteriores para cumplir con la forma de los marcos. Es decir, para obtener buenas propiedades de lentes de gafas fotocromáticas, es decir, para obtener una alta densidad de color y una alta tasa de decoloración, el revestimiento fotocromático debe formarse blando resultando, sin embargo, en una disminución de la resistencia al rayado.

20 El agente de revestimiento (e) anterior es adecuado para uso con dispositivos de grabación óptica y se mezcla con el compuesto fotocromático sin, sin embargo, prestar atención a las propiedades relacionadas con los cambios de color reversibles (es decir, propiedades fotocromáticas). Además, según el estudio de los presentes inventores, se descubrió que la película formada usando el agente de revestimiento anterior no puede exhibir propiedades fotocromáticas en un grado suficiente. Específicamente, cuando se usa un compuesto que tiene un esqueleto indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano que exhibe excelentes propiedades como compuesto fotocromático, las propiedades fotocromáticas casi no se exhiben.

30 La composición curable (f) anterior permite obtener un cuerpo curado que tiene buena resistencia al rayado pero es altamente viscoso y no es adecuado para su uso como agente de revestimiento fotocromático. Además, si las lentes fotocromáticas se forman mediante el método en masa usando la resina curable anterior, las lentes que se obtienen no exhiben propiedades fotocromáticas satisfactorias desde el punto de vista de, específicamente, la tasa de decoloración.

35 El documento de patente 7 desvela un revestimiento que comprende un polímero que contiene polisilsesquioxano que destaca en resistencia al rayado y se adhiere estrechamente a una película antirreflectante o película similar cuando se coloca bajo condiciones oxidantes sin, sin embargo, prestar suficiente atención a la propiedad fotocromática cuando el revestimiento se mezcla con un compuesto fotocromático.

40 El documento de patente 8 desvela una composición de revestimiento que puede aplicarse a un sustrato para formar una capa de revestimiento fotocromático que tiene buenas propiedades fotocromáticas y una excelente adhesión al sustrato sobre la superficie del sustrato. Esta composición comprende como componentes monoméricos, 0,1 a 20 % en peso de monómero que tiene un grupo que produce un grupo silanol por hidrólisis y 0,1 a 50 % en peso de monómero que tiene al menos un grupo oxicarbonilo en una molécula. La composición puede contener además un compuesto de maleimida como componente monomérico y además deseablemente contiene un compuesto de amina.

50 El documento de patente 9 desvela un producto fotocromático curado que tiene un excelente fotocromismo, excelente adherencia a un revestimiento duro y alta eficacia de trabajo de retirada. Este producto curado se obtiene polimerizando y curando una composición curable que comprende (A) un polimerizable polifuncional, (B) un monómero de sililo, (C) otro monómero polimerizable radicalariamente y (D) un compuesto fotocromático.

Documentos de la técnica anterior:

Documentos de patente:

- 55 Documento de patente 1: Documento internacional abierto inspección pública n.º 98/37115
 Documento de patente 2: USP5914174
 Documento de patente 3: Documento internacional abierto inspección pública n.º 01/02449
 Documento de patente 4: Documento internacional abierto inspección pública n.º 03/11967
 60 Documento de patente 5: JP-A-06-56948
 Documento de patente 6: USP2010/0249264
 Documento de patente 7: USP2010/0249265
 Documento de patente 8: EP1918335
 Documento de patente 9: EP1293522

Sumario de la invención:

Problemas que soluciona la invención:

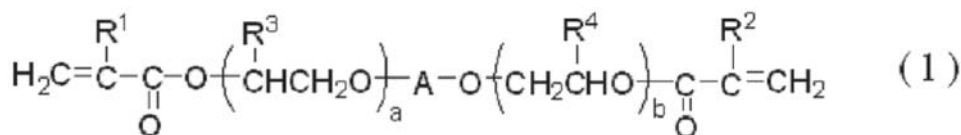
Es un objeto de la presente invención proporcionar una composición curable fotocromática capaz de formar un producto curado que sobresalga en resistencia al rayado y propiedades fotocromáticas.

Es otro objeto de la presente invención proporcionar una composición curable fotocromática que pueda usarse no solo como material para formar lentes fotocromáticas mediante el método en masa sino también como agente de revestimiento fotocromático.

Medios para solucionar los problemas:

Los presentes inventores han realizado un gran estudio sobre las composiciones curables fotocromáticas y, como resultado, han descubierto que puede obtenerse un producto curado que tiene no solo una alta dureza sino también propiedades fotocromáticas mejoradas si un componente polimerizable radicalariamente que contiene un silsesquioxano que tiene un grupo polimerizable radicalariamente y un monómero difuncional polimerizable radicalariamente que tiene una estructura molecular específica, se usa en combinación con un compuesto fotocromático, y han completado la presente invención.

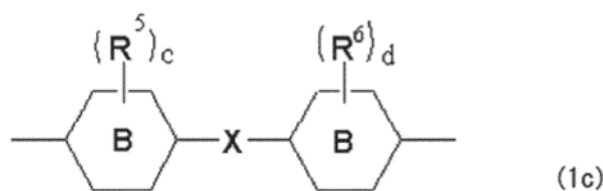
Según la presente invención, se proporciona una composición curable fotocromática que comprende: como componente polimerizable radicalariamente (A), un componente de silsesquioxano (A1) que tiene grupos polimerizables radicalariamente y un monómero difuncional polimerizable radicalariamente (A2) representado por la siguiente fórmula general (1); y un compuesto fotocromático (B).



en donde,

a es un número de 0 a 30, y b es un número de 0 a 30 con la condición de que un valor medio de a + b sea 2 a 30, R¹, R², R³ y R⁴ son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y A es un grupo orgánico divalente seleccionado del siguiente grupo con la condición de que el número de átomos de carbono sea 1 a 20;

grupo alquileo;
 grupo fenileno sin sustituir;
 grupo fenileno que tiene, como sustituyente, un átomo de halógeno o un grupo alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono; y un grupo divalente representado por la siguiente fórmula (1c);



en donde en la fórmula (1c),

R⁵ y R⁶ son grupos alquilo que tienen 1 a 4 átomos de carbono o átomos de halógeno, c y d son enteros de 0 a 4, el anillo B de 6 miembros es un anillo de benceno o un anillo de ciclohexano, y cuando el anillo B de 6 miembros es el anillo de benceno, X es un grupo divalente representado por -O-, -S-, -S(O)₂-, -C(O)-, -CH₂-, -CH=CH-, -C(CH₃)₂-, -C(CH₃)(C₆H₅) - o mediante la siguiente fórmula 1c-1,



y cuando el anillo B de 6 miembros es el anillo ciclohexano, X es un grupo divalente representado por -O-, -S-, -CH₂- o -C(CH₃)₂-;

5 en donde dicho componente de silsesquioxano (A1) contiene dichos grupos polimerizables radicalariamente en un número de 70 a 100 % por número total de sustituyentes unidos a los átomos de silicio contenidos en el componente de silsesquioxano, y en donde dicho componente de silsesquioxano (A1) está contenido en un cantidad de 1 a 300 partes en masa por 100 partes en masa del monómero difuncional polimerizable radicalariamente (A2).

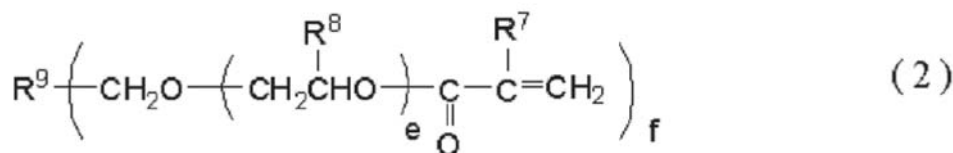
10 En la composición curable fotocromática de la presente invención, se desea que:

- (1) El componente de silsesquioxano (A1) tenga una estructura de jaula;
- (2) El componente de silsesquioxano (A1) tenga un peso molecular promedio en peso de 1.500 a 20.000;
- 15 (3) El monómero difuncional polimerizable radicalariamente (A2) contenga un monómero difuncional polimerizable radicalariamente de cadena larga (A2') que tenga un valor medio a + b de 6 a 30 en la fórmula general anterior (1);
- (4) El monómero difuncional polimerizable radicalariamente de cadena larga (A2') sea un monómero de baja dureza cuyo homopolímero tiene una dureza Rockwell en la escala L, medida de conformidad con JIS-B7726, de no más de 40;
- 20 (5) El compuesto fotocromático (B) sea un compuesto que tenga un esqueleto de indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (6) El compuesto fotocromático (B) esté contenido en una cantidad de 0,01 a 20 partes en masa por 100 partes en masa del componente polimerizable radicalariamente (A); y
- (7) Esté contenido además un iniciador de fotopolimerización o un iniciador de polimerización térmico.

25 La composición fotocromática de la invención puede, además, contener, como el componente polimerizable radicalariamente (A), otro monómero polimerizable radicalariamente (A3) que no corresponda al componente silsesquioxano (A1) ni al monómero difuncional polimerizable radicalariamente (A2).

El otro monómero polimerizable radicalariamente (A3) se añade normalmente en una cantidad de 1 a 300 partes en masa por 100 partes en masa del monómero difuncional polimerizable radicalariamente (A2).

30 El otro monómero polimerizable radicalariamente (A3) es deseablemente un monómero polifuncional polimerizable radicalariamente representado por la siguiente fórmula general (2):



35 en donde,

- R⁷ y R⁸ son átomos de hidrógeno o grupos metilo,
- 40 R⁹ es un grupo orgánico que tiene 1 a 10 átomos de carbono,
- e es un número de 0 a 3, y
- f es un entero de 3 a 6.

45 Según la presente invención, además, se proporciona un agente de revestimiento que comprende la composición curable fotocromática anterior.

Se desea que el agente de revestimiento tenga una viscosidad de 20 a 500 cps (25 °C).

50 Según la presente invención, se proporcionan además lentes fotocromáticas que tienen un revestimiento fotocromático obtenible curando el agente de revestimiento sobre las superficies del material de lente, y un cuerpo fotocromático curado obtenible curando la composición curable fotocromática anterior.

Efectos de la invención:

55 La composición curable fotocromática de la presente invención tiene una característica importante en que un componente de silsesquioxano (A1) que tiene grupos polimerizables radicalariamente y un monómero difuncional polimerizable radicalariamente (A2) que tienen una estructura molecular específica se usan en combinación como el componente polimerizable radicalariamente (A) que se combinará con el compuesto fotocromático (B). Al usar los componentes polimerizables radicalariamente (A1) y (A2) en combinación, se permite formar un producto curado que tiene excelentes propiedades fotocromáticas.

60 Por tanto, el revestimiento fotocromático formado en la superficie del material de lente usando la composición curable

fotocromática de la invención como agente de revestimiento, tiene una alta dureza (excelente resistencia al rayado) suficiente para prevenir la aparición de arañazos en las etapas de trabajo de las lentes, tales como la etapa de pulir las superficies traseras de las lentes y la etapa de colocar los bordes circunferenciales exteriores para encontrar los marcos y, además, exhibe excelentes propiedades fotocromáticas, tales como una alta densidad de color, una alta tasa de decoloración y una elevada durabilidad de repetición.

Aún no se han aclarado las razones de por qué la composición curable fotocromática de la invención forma un producto curado que es altamente duro y sobresale en propiedades fotocromáticas. Los presentes inventores, sin embargo, suponen que las razones son las que se describen a continuación.

Es decir, el silsesquioxano es un polisiloxano formado por una serie de unidades T ($R-SiO_{3/2}$), y tiene una estructura de cadena tridimensional. Por tanto, el componente de silsesquioxano (A1) que tiene los grupos polimerizables radicalariamente contiene el silsesquioxano en el que al menos algunas de las R en las unidades T es el grupo polimerizable radicalariamente. Por tanto, el producto curado obtenido por polimerización incluye "espacio libre" en el que el compuesto fotocromático experimenta la reacción ópticamente reversible debido a la polimerización en cadena estereoscópica. Además, el componente de silsesquioxano incluye un átomo de silicio en la molécula del mismo, y un producto curado que contiene el componente del mismo presenta una alta dureza.

Por otro lado, el monómero difuncional polimerizable radicalariamente específico (A2) usado en la invención es capaz de formar un campo flexible donde el compuesto fotocromático puede experimentar la reacción ópticamente reversible debido a la cadena de glicol. De los monómeros difuncionales polimerizables radicalariamente (A2), el que tiene una cadena de glicol relativamente larga (monómero difuncional de cadena larga polimerizable radicalariamente (A2')) es capaz de formar un campo más flexible. Además, cuando se mezcla con el componente de silsesquioxano, el monómero difuncional polimerizable radicalariamente (A2) trabaja para ajustar la viscosidad de la composición que se obtiene.

En el cuerpo curado obtenido por polimerización de la composición curable fotocromática de la invención que contiene el componente de silsesquioxano (A1), monómero difuncional polimerizable radicalariamente (A2) y compuesto fotocromático (B), por tanto, se considera que el compuesto fotocromático (B) está presente en el espacio libre y en el campo flexible formado por el componente de silsesquioxano (A1) y el monómero difuncional polimerizable radicalariamente (A2). Como resultado, se considera que las moléculas del compuesto fotocromático pueden poseer un grado de libertad suficiente para que la reacción óptica reversible tenga lugar a pesar de que el producto curado tenga alta dureza y, por tanto, se obtienen excelentes propiedades fotocromáticas, tales como alta densidad de color y alta velocidad de decoloración.

Según la presente invención como se describió anteriormente, se permite obtener un producto curado que tiene dos propiedades en conflicto, es decir, alta dureza y propiedades fotocromáticas que no se podían alcanzar hasta ahora simultáneamente.

La composición curable fotocromática de la invención que tiene tales propiedades es muy útil como agente de revestimiento fotocromático, y se usa para la producción de lentes fotocromáticas que dependen del método de revestimiento y, además, se utiliza favorablemente como una composición curable para la producción de lentes fotocromáticas que se basan en el método en masa.

45 **Modos para realizar la invención:**

La composición curable fotocromática de la presente invención contiene el componente polimerizable radicalariamente (A) y el compuesto fotocromático (B) como componentes esenciales y, además, contiene agentes de mezcla conocidos por sí mismos, según sea necesario.

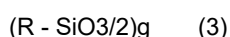
<Componentes polimerizables radicalariamente (A)>

Como el componente polimerizable radicalariamente (A), se usan el componente de silsesquioxano (A1) y el monómero difuncional polimerizable radicalariamente (A2) en combinación. Puede usarse, además, otro monómero polimerizable radicalariamente (A3) que no corresponde a los componentes polimerizables radicalariamente ni (A1) ni (A2).

(A1) Componentes de silsesquioxano.

El componente de silsesquioxano (A1) usado en la invención como componente polimerizable radicalariamente contiene el silsesquioxano que tiene grupos polimerizables radicalariamente.

Es decir, como se ha descrito anteriormente, el silsesquioxano es un polisiloxano cuya unidad constituyente básica es la unidad T, y se expresa mediante la siguiente fórmula de composición (3);



En la fórmula de composición (3), g es un número que representa el grado de polimerización y, normalmente, se encuentra en un intervalo de 4 a 100, y R es un sustituyente unido al átomo de silicio.

5 El componente de silsesquioxano (A1) (en adelante denominado componente de silsesquioxano polimerizable radicalariamente) utilizado en la presente invención comprende un organopolisiloxano que se expresa mediante la fórmula de composición básica anterior (3), y contiene una molécula de silsesquioxano en la que al menos algunos de los grupos R son un grupo polimerizable radicalariamente.

10 Como grupo polimerizable radicalariamente, pueden ejemplificarse grupos que tienen un grupo (met)acrílico, tal como grupo (met)acriloxipropilo y grupo (3-(met)acriloxipropil)dimetiloxi; grupos que tienen un grupo alilo, tal como grupo alilpropilo y grupo alilpropildimetilsiloxi; grupos que tienen un grupo de vinilo, tal como grupo vinilpropilo, grupo viniloctilo y grupo vinildimetilsiloxi; y grupos que tienen un grupo ciclohexenilo, tal como grupo (4-ciclohexenil)etilidimetilsiloxi. Específicamente, es preferente un grupo que tenga el grupo (met)acrilato desde el punto de vista de formar un producto curado que tenga un alto grado de dureza.

15 Los grupos polimerizables radicalariamente anteriores están presentes en un número de 70 a 100 % por número total de los sustituyentes R contenidos en el componente de silsesquioxano (A1) desde el punto de vista de obtener un producto curado que tenga una excelente dureza y propiedades fotocromáticas.

20 En la fórmula de composición anterior (3), los grupos R presentes en un número plural (número de g) en la molécula pueden ser iguales o diferentes, o pueden ser grupos distintos de los grupos polimerizables radicalariamente con la condición de que incluyan una molécula de silsesquioxano que tenga al menos el número especificado de grupos polimerizables radicalariamente.

25 Como grupo R distinto del grupo polimerizable radicalariamente, puede ejemplificarse un átomo de hidrógeno, grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono, grupo cicloalquilo que tiene 3 a 8 átomos de carbono, grupo alcoxi que tiene 1 a 6 átomos de carbono, grupo alquilo halogenado que tiene 1 a 6 átomos de carbono, grupo fenilo sin sustituir, grupo fenilo halogenado y grupo hidroxilo.

30 Como grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono, puede ejemplificarse grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo isopropilo, grupo n-butilo, grupo sec-butilo, grupo terc-butilo, grupo n-pentilo y grupo n-hexilo.

35 Como grupo cicloalquilo que tiene 3 a 8 átomos de carbono, puede ejemplificarse grupo ciclopropilo, grupo ciclobutilo, grupo ciclopentilo, grupo ciclohexilo, grupo cicloheptilo y grupo ciclooctilo.

Como grupo alcoxi que tiene 1 a 6 átomos de carbono, puede ejemplificarse grupo metoxi, grupo etoxi, grupo n-propoxi, grupo isopropoxi, grupo n-butoxi, grupo sec-butoxi y grupo terc-butoxi.

40 Como grupo alquilo halogenado que tiene 1 a 6 átomos de carbono, puede ejemplificarse grupo trifluorometilo, grupo pentafluoroetilo, grupo clorometilo, grupo 2-cloroetilo y grupo bromometilo.

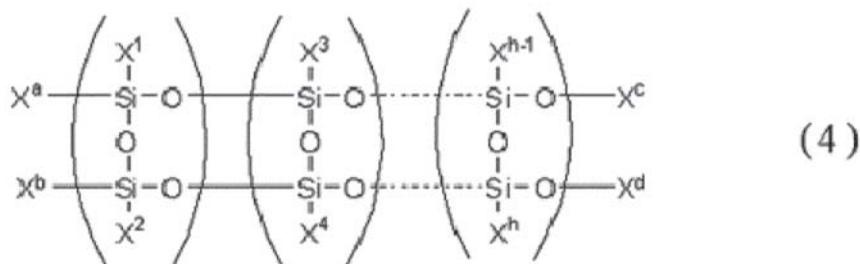
Como grupo fenilo halogenado, puede ejemplificarse grupo 4-clorofenilo y grupo 4-bromofenilo.

45 El componente silsesquioxano polimerizable radicalariamente (A1) puede contener silsesquioxanos de diversas estructuras, tales como de estructura de escalera, estructura de jaula y estructura aleatoria, siempre que se cumpla la condición de que el grupo polimerizable radicalariamente esté presente y pueda contener silsesquioxanos de varias estructuras que se mezclan entre sí.

50 En la presente invención, se desea que el componente (A1) contenga silsesquioxanos que tienen estructura de escalera y estructura de jaula y, lo más preferentemente, contenga silsesquioxano que tiene estructura de jaula desde un punto de vista tal que se acumulen espacios libres en el producto curado para exhibir excelentes propiedades fotocromáticas.

55 Aquí, el silsesquioxano que tiene estructura de escalera está representado por la siguiente fórmula estructural (4),

[Compuesto químico 7]



5 En la fórmula estructural anterior (4), X1 a Xh son los grupos que corresponden a los grupos R en la fórmula de composición anterior (3).

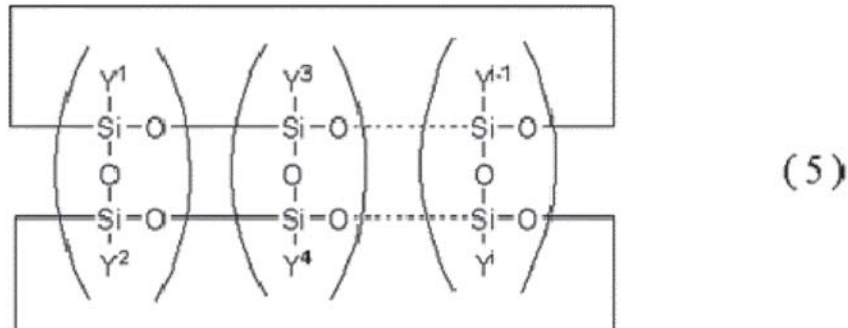
Además, los grupos terminales Xa y Xb son grupos hidroxilo o grupos alquilo que tienen 1 a 6 átomos de carbono, y los grupos terminales Xc y Xd son átomos de hidrógeno o grupos alcoxi que tienen 1 a 6 átomos de carbono.

10 En la fórmula estructural anterior (4), además, h es un número que representa el grado de polimerización g en la fórmula de composición (3), y, normalmente, se encuentra en un intervalo de 4 a 100.

15 Cuando, por ejemplo, el componente de silsesquioxano polimerizable radicalariamente (A1) es todo silsesquioxano que tiene estructura de escalera, el número de grupos polimerizables radicalariamente por molécula de silsesquioxano es 70 a 100 % de (h + 4) en promedio.

En la invención, el silsesquioxano que tiene la estructura de jaula más deseada está representado por la siguiente fórmula estructural (5),

20 [Compuesto químico 8]



25 En la fórmula estructural anterior (5), Y1 a Yi son los grupos correspondientes a los grupos R en la fórmula de composición (3).

En la fórmula estructural anterior (5), "i" es un número que representa el grado de polimerización g en la fórmula de composición (3), y, normalmente, se encuentra en un intervalo de 6 a 12.

30 Cuando, por ejemplo, el componente de silsesquioxano polimerizable radicalariamente (A1) es todo silsesquioxano que tiene estructura de jaula, el número de grupos polimerizables radicalariamente por molécula de silsesquioxano es 70 al 100 % de (i) en promedio.

35 En el silsesquioxano de estructura de jaula, además, el enlace Si-O-Si a menudo puede faltar parcialmente (estructura de jaula incompleta). En la estructura de jaula incompleta, un grupo OH está unido habitualmente al átomo de silicio en una parte donde falta la parte del puente.

A continuación se describen ejemplos particularmente preferentes del silsesquioxano de la estructura de jaula representada por la fórmula estructural (5).

- 40
- (a) El que tiene una estructura representada por T8 con la unidad básica como T. Concretamente, el que tiene una estructura hexaédrica en la que i = 8, y ocho átomos de Si están unidos a las esquinas.
 - (b) El que tiene una estructura representada por T10 con la unidad básica como T. Concretamente, el que tiene una estructura heptaédrica en la que i = 10, y diez átomos de Si están unidos a las esquinas.

(c) El que tiene una estructura representada por T12 con la unidad básica como T. Concretamente, el que tiene una estructura octaédrica en la que $i = 12$, y doce átomos de Si están unidos a las esquinas.

5 En los silsesquioxanos (a) a (c) que tienen la estructura de jaula anterior, los grupos polimerizables radicalariamente (por ejemplo, grupos (met)acrilo) tienden a fijarse fácilmente tridimensionalmente (estereoscópicamente). Como resultado, se considera que el producto curado tiene un alto grado de dureza formando en el mismo espacios libres suficientes para mantener excelentes propiedades fotocromáticas tales como una alta densidad de color y una alta tasa de decoloración.

10 En los T8, T10 y T12 anteriores, los grupos distintos de los grupos polimerizables radicalariamente son como se describen por referencia a la fórmula (3) anterior.

En la invención, si la cantidad total del componente (A1) es 100 % en masa, se desea que la cantidad de silsesquioxano de estructura de jaula no menos de 30 % en masa y, específicamente, no menos de 40 % en masa.

15 En la invención, además, se desea que el componente de silsesquioxano (A1) tenga un peso molecular promedio en peso en un intervalo de 1.500 a 20.000 desde el punto de vista de disminuir la contracción volumétrica por polimerización de la composición curable fotocromática que se obtiene. Con el peso molecular promedio en peso en el intervalo de 1.500 a 20.000, la contracción volumétrica por polimerización de la composición curable fotocromática se vuelve baja, y la viscosidad de la composición puede reducirse.

20 La contracción volumétrica por polimerización se mide mediante un método que se describirá posteriormente. En general, la contracción volumétrica por polimerización es mejor baja. En el uso de lentes de gafas, se desea que la contracción volumétrica por polimerización sea no mayor de 10 % y, más preferentemente, no mayor de 8 %. La composición curable que tiene una pequeña contracción volumétrica por polimerización se puede usar para formar las lentes fotocromáticas por el método en masa o el método de revestimiento. Específicamente, cuando se emplea el método de revestimiento, la deformación del material de la lente puede reducirse efectivamente en el momento de formar la película curada (revestimiento fotocromático). Concretamente, la composición curable de la invención se puede usar favorablemente para formar el revestimiento en lentes delgadas y en lentes altamente refractivas.

25 Además, con el peso molecular promedio en peso del componente silsesquioxano (A1) en el intervalo de 1.500 a 20.000, la viscosidad de la composición curable fotocromática se vuelve baja. Como resultado, se mejora la trabajabilidad y se mejora la aplicabilidad de la composición curable fotocromática cuando se usa como agente de revestimiento.

30 Desde el punto de vista de la contracción volumétrica por polimerización y la viscosidad de la composición curable fotocromática, por tanto, se desea que el componente de silsesquioxano (A1) tenga un peso molecular promedio en peso en un intervalo de 2.000 a 10.000.

35 El componente silsesquioxano polimerizable radicalmente (A1) puede ser el que se produce mediante un método conocido y se comercializa.

Por ejemplo, los siguientes componentes de silsesquioxano polimerizables radicalmente se ha comercializado conteniendo silsesquioxano de estructura de jaula.

40 AC-SQ TA-100 fabricado por Toa Gosei Co.:

Poliacriloxipropilpoliorganosiloxano (peso molecular promedio en peso, 2100)

45 MAC-SQ TM-100 fabricado por Toa Gosei Co.: Polimetacriloxipropilpoliorganosiloxano (peso molecular promedio en peso, 2500)

Q-8 fabricado por Toa Gosei Co.: Octa[(3-metacriloxipropil)dimetilo]silsesquioxano

Q-6 fabricado por Toa Gosei Co.: Octa[(2-(vinil)dimetilo]silsesquioxano

50 El silsesquioxano puede producirse hidrolizando y condensando un compuesto de sililo predeterminado. Por ejemplo, puede producirse un silsesquioxano de alto peso molecular según un método descrito en un documento citado (Appl. Organometal Chem., 2001, pág. 683-692).

55 El componente de silsesquioxano de alto peso molecular (A1) usado en la presente invención también puede producirse mezclando un compuesto de sililo (por ejemplo, metacrilato de 3-trimetoxisililpropilo) que es el material de partida con 1 a 3 equivalentes de agua y una base tal como hidróxido sódico como un catalizador, y haciéndolos reaccionar juntos a una temperatura de 0 a 40 °C. Para la reacción, puede usarse además un disolvente orgánico (por ejemplo, alcoholes) para disolver el material de partida y el producto formado. Cuando se usa el solvente orgánico, sin embargo, se desea que la cantidad de uso del mismo sea no más de 4 veces (vol/p) tan grande como la del material de partida desde el punto de vista de obtener el componente de silsesquioxano (A1) de alto peso molecular. El componente de silsesquioxano de alto peso molecular (A1) obtenido por el método anterior está en forma de una mezcla de silsesquioxanos de estructura de jaula, estructura de escalera, estructura aleatoria y estructura de jaula

incompleta.

En la invención, el componente de silsesquioxano polimerizable radicalariamente (A1) se usa en una cantidad de 1 a 300 partes en masa por 100 partes en masa del monómero difuncional polimerizable radicalariamente (A2) que se describirá posteriormente.

Específicamente, cuando la composición curable se usa como agente de revestimiento fotocromático, se desea que el componente de silsesquioxano polimerizable radicalariamente (A1) se use en una cantidad de 1 a 250 partes en masa, más preferentemente, 1 a 150 partes en masa y, en particular, 10 a 150 partes en masa por 100 partes en masa del monómero difuncional polimerizable radicalariamente (A2).

Cuando se usa para formar lentes fotocromáticas por el método en masa, se desea que el componente de silsesquioxano polimerizable radicalariamente (A1) se use en una cantidad de 1 a 150 partes en masa, preferentemente, 5 a 100 partes en masa y, en particular, 10 a 40 partes en masa por 100 partes en masa del monómero difuncional polimerizable radicalariamente (A2).

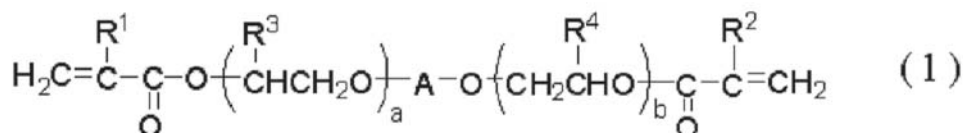
Si la cantidad del componente de silsesquioxano (A1) es menor que el intervalo anterior, se hace difícil mantener la dureza del producto curado adecuada para uso. Además, si el componente de silsesquioxano (A1) se usa en cantidades innecesariamente grandes, la viscosidad de la composición curable se vuelve tan alta que resulta difícil formar una capa aplicada (revestimiento fotocromático) que tenga un espesor uniforme, específicamente, cuando la composición curable se usa como agente de revestimiento fotocromático. La viscosidad de la composición curable puede ajustarse usando otro monómero polimerizable radicalariamente (A3) que se describirá posteriormente.

Si el componente de silsesquioxano (A1) se usa en cantidades innecesariamente grandes, además, la permeabilidad al oxígeno a través del producto curado se vuelve alta independientemente de su uso surgiendo un problema de disminución de durabilidad repetida de las propiedades fotocromáticas debido a oxidación y deterioro del compuesto fotocromático.

(A2) Monómeros difuncionales polimerizables radicalariamente:

El monómero difuncional polimerizable radicalariamente (A2) utilizado en combinación con el componente de silsesquioxano polimerizable radicalariamente (A1) anterior está representado por la siguiente fórmula general (1),

[Compuesto químico 9]



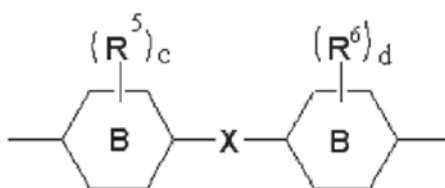
En la fórmula general anterior (1), a es un número de 0 a 30, y b es un número de 0 a 30 con la condición de que un valor medio de a + b sea de 2 a 30.

Aquí, R¹, R², R³ y R⁴ son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

Además, A es un grupo orgánico divalente seleccionado de los siguientes grupos con la condición de que el número de átomos de carbono sea 1 a 20;

- grupo alquileo;
- grupo fenileno sin sustituir;
- grupo fenileno que tiene, como sustituyente, un átomo de halógeno o un grupo alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono; y un grupo divalente representado por la siguiente fórmula (1c);

[Compuesto químico 12]

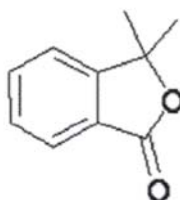


en donde,

R⁵ y R⁶ son grupos alquilo que tienen 1 a 4 átomos de carbono o átomos de halógeno, c y d son enteros de 0 a 4, el anillo B de 6 miembros es un anillo de benceno o un anillo de ciclohexano, y cuando el anillo B de 6 miembros es el anillo de benceno,

5 X es un grupo divalente representado por -O-, -S-, -S(O)₂-, -C(O)-, -CH₂-, -CH=CH-, -C(CH₃)₂-, -C(CH₃)(C₆H₅)- o mediante la siguiente fórmula (1c-1),

[Compuesto químico 13]



(1c-1)

10 y cuando el anillo B de 6 miembros es el anillo ciclohexano, X es un grupo divalente representado por -O-, -S-, -CH₂- o -C(CH₃)₂-.

15 En la fórmula general (1) anterior, el grupo divalente A es un grupo orgánico que tiene 1 a 20 átomos de carbono. Como grupo alquileo en el grupo orgánico anterior, puede ejemplificarse grupo etileno, grupo propileno, grupo butileno o grupo nonileno.

20 Como grupo fenileno que tiene un átomo de halógeno o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono como sustituyente, puede ejemplificarse grupo dimetilfenileno, grupo tetrametilfenileno, grupo dibromofenileno o grupo tetrabromofenileno.

25 Cuando la composición curable fotocromática de la invención se usa como agente de revestimiento, se desea que el monómero difuncional polimerizable radicalariamente (A2) contenga un monómero difuncional polimerizable radicalariamente de cadena larga (A2') en el que un valor medio de a + b es 6 a 30 en la fórmula general (1). Al usar el monómero difuncional polimerizable radicalariamente de cadena larga (A2'), se permite formar un campo flexible en el producto curado en el que el compuesto fotocromático puede sufrir una reacción fotorreversible. Esto es importante que el producto curado (revestimiento fotocromático) que es una película delgada mezclada con el compuesto fotocromático (B) exhiba excelentes propiedades fotocromáticas. Para obtener este efecto de manera más notoria, es particularmente preferente que el monómero difuncional polimerizable radicalariamente de cadena larga (A2') tenga el valor medio de a + b de 7 a 30 en la fórmula general (1).

30 Se desea, además, que el monómero difuncional polimerizable radicalariamente de cadena larga (A2') usado en la invención pertenezca a un monómero de baja dureza del cual un homopolímero, en particular, tenga una dureza Rockwell de escala L de no más de 40 para garantizar excelentes propiedades fotocromáticas.

40 Aquí, la dureza Rockwell de escala L representa una dureza medida según JIS-B7726. Se conoce un monómero de baja dureza del cual un homopolímero (no menos de 90 % en masa del monómero se ha polimerizado) tiene una dureza Rockwell de escala L de no más de 40 como se describe detalladamente en, por ejemplo, el documento de Patente japonesa n.º 4016119 del solicitante.

45 Cuando la composición curable fotocromática de la invención se usa como agente de revestimiento, puede estar contenido, como monómero difuncional polimerizable radicalariamente (A2), un monómero difuncional de cadena corta polimerizable radicalariamente (A2'') que se describirá posteriormente con detalle además del monómero difuncional polimerizable radicalariamente de cadena larga (A2'). Aquí, en este caso, para que el agente de revestimiento exhiba un efecto excelente, se desea que el valor medio de a + b del monómero difuncional polimerizable radicalariamente (A2) sea 6 a 30 y, específicamente, 7 a 30 tal como se encuentra a partir del peso molecular promedio y la masa del monómero difuncional polimerizable radicalariamente de cadena larga (A2') y el peso molecular promedio y la masa del monómero difuncional polimerizable radicalariamente de cadena corta (A2''). Cuando se usa como agente de revestimiento, por tanto, el monómero difuncional polimerizable radicalariamente (A2) puede comprender únicamente el monómero difuncional polimerizable radicalariamente de cadena larga (A2').

50 Como monómero difuncional polimerizable radicalariamente de cadena larga (A2') que puede usarse favorablemente en la invención, pueden ejemplificarse los siguientes monómeros.

55 Dimetacrilato de polietilenglicol (peso molecular promedio, 536) (longitud promedio de la cadena de etilenglicol: 9 (valor medio de a + b, 8; A es un grupo etileno)),
 Dimetacrilato de polietilenglicol (peso molecular promedio, 736) (longitud promedio de la cadena de etilenglicol: 14 (valor medio de a + b, 13; A es un grupo etileno)),

Dimetacrilato de polietilenglicol (peso molecular promedio, 1136) (longitud promedio de la cadena de etilenglicol: 23 (valor medio de $a + b$, 22; A es un grupo etileno)),

Dimetacrilato de polipropilenglicol (peso molecular promedio, 662) (longitud promedio de la cadena de propilenglicol: 9 (valor medio de $a + b$, 8; A es un grupo propileno)),

5 Diacrilato de polietilenglicol (peso molecular promedio, 508) (longitud promedio de la cadena de etilenglicol: 9 (valor medio de $a + b$, 8; A es un grupo etileno)),

Diacrilato de polietilenglicol (peso molecular promedio, 708) (longitud promedio de la cadena de etilenglicol: 14 (valor medio de $a + b$, 13; A es un grupo etileno)),

10 Diacrilato de polipropilenglicol (peso molecular promedio, 536) (longitud promedio de la cadena de propilenglicol: 7 (valor medio de $a + b$, 6; A es un grupo propileno)),

Diacrilato de polipropilenglicol (peso molecular promedio, 808) (longitud promedio de la cadena de propilenglicol: 12 (valor medio de $a + b$, 11; A es un grupo propileno)),

2,2-Bis[4-metacriloxi(polietoxi)fenil]propano ($a + b = 10$),

15 2,2-Bis[4-metacriloxi(polietoxi)fenil]propano ($a + b = 20$),

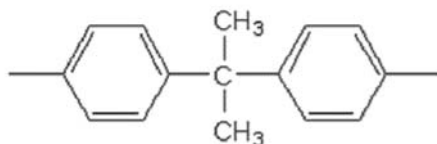
2,2-Bis[4-metacriloxi(polietoxi)fenil]propano ($a + b = 30$), y

2,2-Bis[4-acriloxi(polietoxi)fenil]propano ($a + b = 10$).

Entre los monómeros ejemplificados anteriormente, aquellos en los que el grupo orgánico divalente A en la fórmula general (1) está representado por la siguiente fórmula (1c');

20

[Compuesto químico 14]



(1c')

25 y aquellos en los que el grupo divalente A es grupo etileno, grupo propileno o grupo butileno, producen una alta densidad de color y son adecuados para usar como agentes de revestimiento fotocromáticos, y están adaptados para usarse para formar lentes fotocromáticas mediante el método en masa.

A continuación se describen ejemplos de los monómeros anteriores.

30

2,2-Bis[4-acriloxi(polietoxi)fenil]propano ($a + b = 10$),

2,2-Bis[4-metacriloxi(polietoxi)fenil]propano ($a + b = 10$),

2,2-Bis[4-metacriloxi(polietoxi)fenil]propano ($a + b = 20$),

2,2-Bis[4-metacriloxi(polietoxi)fenil]propano ($a + b = 30$),

35 Dimetacrilato de polietilenglicol (peso molecular promedio, 536) (longitud promedio de la cadena de etilenglicol: 9 (valor medio de $a + b$, 8; A es un grupo etileno)),

Dimetacrilato de polietilenglicol (peso molecular promedio, 736) (longitud promedio de la cadena de etilenglicol: 14 (valor medio de $a + b$, 13; A es un grupo etileno)),

40 Dimetacrilato de polipropilenglicol (peso molecular promedio, 662) (longitud promedio de la cadena de propilenglicol: 9 (valor medio de $a + b$, 8; A es un grupo propileno)),

Diacrilato de polietilenglicol (peso molecular promedio, 508) (longitud promedio de la cadena de etilenglicol: 9 (valor medio de $a + b$, 8; A es un grupo etileno)),

Diacrilato de polipropilenglicol (peso molecular promedio, 536) (longitud promedio de la cadena de propilenglicol: 7 (valor medio de $a + b$, 6; A es un grupo propileno)).

45

El monómero difuncional polimerizable radicalariamente de cadena larga (A2') anterior puede usarse solo o en una mezcla de dos o más clases de los mismos. Cuando se usa mezclado, la masa total puede considerarse como la masa de referencia del monómero difuncional polimerizable radicalariamente (A2).

50 Como monómero difuncional polimerizable radicalariamente (A2) de la invención, puede ejemplificarse, además, un monómero difuncional polimerizable radicalariamente de cadena corta (A2'') cuyo valor medio de $a + b$ es menor que 6 en la fórmula general anterior (1) además del monómero difuncional polimerizable radicalariamente de cadena larga (A2'). Como monómero difuncional polimerizable radicalariamente de cadena corta (A2''), pueden ejemplificarse los siguientes monómeros:

55

Dimetacrilato de trietilenglicol;

Dimetacrilato de tetraetilenglicol;

Dimetacrilato de tripropilenglicol;

Dimetacrilato de tetrapropilenglicol;

60

Diacrilato de trietilenglicol;

Diacrilato de tetraetilenglicol;
 Diacrilato de tripropilenglicol;
 Diacrilato de tetrapropilenglicol;
 2,2-Bis[4-metacriloxi(polietoxi)fenil]propano (a + b = 2,3),
 2,2-Bis[4-metacriloxi(polietoxi)fenil]propano (a + b = 2,6),
 2,2-Bis[4-metacriloxi(polietoxi)fenil]propano (a + b = 4),
 Diacrilato de ciclohexanodimetanol etoxilado (a + b = 4),
 2,2-Bis[4-acriloxi(polietoxi)fenil]propano (a + b = 3),
 2,2-Bis[4-acriloxi(polietoxi)fenil]propano (a + b = 4).

El monómero difuncional de cadena corta polimerizable radicalariamente (A2'') en el que a + b es menor que 6 y, preferentemente, no más de 4 como se describió anteriormente, puede usarse favorablemente para las aplicaciones basadas en el método en masa. En este caso, se desea usar una mezcla del monómero difuncional polimerizable radicalariamente de cadena larga (A2') y el monómero difuncional polimerizable radicalariamente de cadena corta (A2''). Aunque la acción y el efecto aún no se han aclarado, se supone que el monómero difuncional polimerizable radicalariamente de cadena larga (A2') forma un campo flexible en el producto curado en el que se deja que el compuesto fotocromático experimente una reacción fotorreversible y el monómero difuncional polimerizable radicalariamente de cadena corta (A2'') asegura la moldeabilidad.

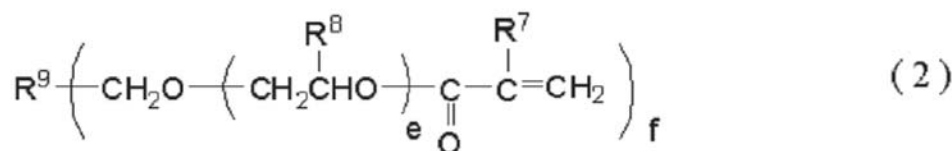
En el método en masa, el compuesto fotocromático (B) puede mezclarse en una pequeña cantidad pero, en cambio, se hace necesario mantener una viscosidad adecuada para el molde. Para que el cuerpo curado exhiba excelentes propiedades fotocromáticas y sea muy adecuado para moldearse y prevenir eficazmente la aparición de estrías, se desea usar una mezcla del monómero difuncional polimerizable radicalariamente de cadena larga (A2') y el monómero difuncional polimerizable radicalariamente de cadena corta (A2''). De ellos, se desea usar una mezcla del monómero difuncional polimerizable radicalariamente de cadena larga (A2') y el monómero difuncional polimerizable radicalariamente de cadena corta (A'') en una relación de masa $\{(A2')/(A2'')\}$ de 0,01 a 1 y, más preferentemente, 0,1 a 0,3. Para que los efectos anteriores se exhiban de manera más notoria, además, se desea que el valor medio de a + b de la mezcla de los mismos sea 2,5 a 5,0 y, más preferentemente, 3,0 a 4,5 según se encuentra a partir del peso molecular promedio y la masa del monómero difuncional polimerizable radicalariamente de cadena larga (A2') y el peso molecular promedio y la masa del monómero difuncional polimerizable radicalariamente de cadena corta (A2''). Cuando A en la fórmula general (1) es un grupo etileno o un grupo propileno, el grupo etilenoxi o el grupo propilenoxi formado por A no está incluido en el valor medio de a + b. Cuando se usa la mezcla anterior, además, la masa de referencia del monómero difuncional polimerizable radicalariamente (A2) es la masa total del monómero difuncional polimerizable radicalariamente de cadena larga (A2') y el monómero difuncional polimerizable radicalariamente de cadena corta (A2'').

(A3) Otros monómeros polimerizables radicalariamente:

En la invención, se permite usar un monómero polimerizable radicalariamente (A3) distinto del componente de silsesquioxano polimerizable radicalariamente (A1) y el monómero difuncional polimerizable radicalariamente (A2) mencionados anteriormente. Al usar el monómero polimerizable radicalariamente (A3) en combinación, se permite mejorar aún más la dureza del cuerpo curado sin afectar las propiedades fotocromáticas. Concretamente, el uso del otro monómero polimerizable radicalariamente (A3) es ventajoso para la producción de lentes fotocromáticas que tienen el revestimiento fotocromático, y es muy ventajoso para mejorar la trabajabilidad de las lentes fotocromáticas.

Como los otros monómeros polimerizables radicalariamente (A3) que más se desean, pueden ejemplificarse los monómeros polifuncionales polimerizables radicalariamente representados por la siguiente fórmula general (2),

[Compuesto químico 15]



en donde,

R⁷ y R⁸ son, independientemente entre sí, átomos de hidrógeno o grupos metilo,
 R⁹ es un grupo orgánico que tiene una valencia de 3 a 6 y que tiene 1 a 10 átomos de carbono,
 e es un número medio y es 0 a 3, y
 f es un entero de 3 a 6.

El monómero polifuncional polimerizable radicalariamente representado por la fórmula general (2) anterior es eficaz no solo para aumentar la dureza del cuerpo fotocromático curado que se obtiene sino también para mejorar las

propiedades fotocromáticas, específicamente, en mejorar la densidad del color y la tasa de decoloración. Para el uso como agente de revestimiento fotocromático y como material para formar lentes fotocromáticas por el método en masa, en particular, se desea usar el monómero polifuncionalmente polimerizable radicalariamente de fórmula general (2) como el otro monómero polimerizable radicalariamente (A3).

5 Como monómero polifuncional polimerizable radicalariamente representado por la fórmula general (2) anterior, pueden ejemplificarse los siguientes monómeros polifuncionales polimerizables radicalariamente que se pueden usar solos o en una combinación de dos o más tipos.

- 10 Trimetacrilato de trimetilolpropano,
Triacrilato de trimetilolpropano
Trimetacrilato de tetrametilolmetano,
Triacrilato de tetrametilolmetano
15 Tetrametacrilato de tetrametilolmetano,
Tetraacrilato de tetrametilolmetano,
Trimetacrilato de trimetilolpropanotrietilenglicol,
Triacrilato de trimetilolpropanotrietilenglicol,
Tetrametacrilato de ditrimetilolpropano,
20 Tetracrilato de ditrimetilolpropano,
Oligómero de poliéster que tiene 4 grupos (met)acrílicos,
Oligómero de poliéster que tiene 6 grupos (met)acrílicos,
Oligómero de poliuretano con 4 grupos (met)acrílicos, y
Oligómero de poliuretano con 6 grupos (met)acrílicos.

25 Entre ellos, es deseable específicamente el trimetacrilato de trimetilolpropano.

Como el otro monómero (A3), además, también puede usarse un monómero polimerizable radicalariamente que tiene un enlace de uretano en la molécula del mismo, tal como uretano(met)acrilato.

30 El uretano(met)acrilato es un polímero sintetizado haciendo reaccionar un (met)acrilato que contiene un grupo OH con un prepolímero de uretano obtenido haciendo reaccionar un diisocianato con un poliol. Preferentemente, se usa el polímero de tipo alifático que no tenga un anillo aromático tal como un anillo de benceno en la molécula del mismo desde el punto de vista de alcanzar, específicamente, buena resistencia a la luz del cuerpo curado y evitar que el producto curado desarrolle un color amarillo tras la irradiación con luz.

35 En el uretano(met)acrilato de, por ejemplo, el tipo alifático anterior, en diisocianato utilizado para la producción del prepolímero de uretano será diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de lizina, diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno, diisocianato ácido dimérico, isocianato de isopropilideno-bis-4-ciclohexilo, diisocianato de dicitlohexilmetano, diisocianato de norborneno o diisocianato de metilciclohexano.

40 Además, los polioles utilizados para la reacción con el diisocianato pueden dividirse aproximadamente en los de alto peso molecular y los de bajo peso molecular. Como polioles de alto peso molecular, pueden ejemplificarse polialquilenglicoles que tienen un óxido de alquileo (óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de hexametileno) con 2 a 6 átomos de carbono como unidad recurrente; poliesterdioles tales como policaprolactonadiol, policarbonatodiol; 45 y polibutadienodiol. Como polioles de bajo peso molecular, pueden ejemplificarse pentaeritritol, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,8-nonanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, glicerina, trimetilolpropano y pentaeritritol.

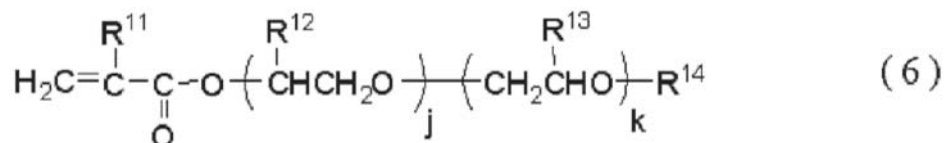
50 Como (met)acrilato que contiene un grupo OH que reacciona con el polímero de uretano, además, pueden ejemplificarse (met)acrilato de 2-hidroxietilo y éster de ácido (met)acrílico en los que el grupo OH está acoplado al grupo (met)acrilato a través de una cadena de óxido de alquileo.

55 Tales (met)acrilatos de uretano pueden usarse solos o en combinación de dos o más tipos.

Se desea que el (met)acrilato de uretano alifático anterior tenga un peso molecular de no menos de 400 pero menos de 20.000 desde un punto de vista tal que sirva como agente de revestimiento para impartir un grado adecuado de viscosidad a la composición curable fotocromática.

60 Como el otro monómero polimerizable radicalariamente (A3), además, puede usarse un monómero monofuncional polimerizable radicalariamente de la siguiente fórmula general (6) para ajustar las propiedades tales como la viscosidad de la composición curable.

[Compuesto químico 16]



- 5 En la fórmula general anterior (6), j es un número de 0 a 25, k es un número de 0 a 25, y se desea que un valor de j + k esté en un intervalo de 0 a 25 en promedio y, específicamente, 0 a 15.

En la fórmula general (6), además, R¹¹, R¹² y R¹³ son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

- 10 Además, R¹⁴ es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene 1 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene 6 a 20 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo naftilo o un grupo glicidilo.

En el grupo anterior R¹⁴, el grupo fenilo y el grupo naftilo pueden tener, respectivamente, un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de carbono como sustituyente.

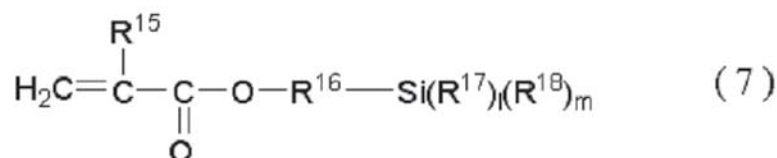
- 15 A continuación se describen ejemplos preferentes del monómero monofuncional polimerizable radicalariamente representado por la fórmula general (6), que pueden usarse solos o en una combinación de dos o más tipos.

- 20 Metacrilato de metoxidietilenglicol,
Metacrilato de metoxitetraetilenglicol,
Metacrilato de isoestearilo,
Metacrilato de isobornilo,
Metacrilato de fenoxietilenglicol,
25 Acrilato de fenoxietilo,
Acrilato de fenoxidietilenglicol,
Acrilato de naftoxietilenglicol,
Acrilato de isoestearilo,
Acrilato de isobornilo,
Metacrilato de glicidilo,
30 Metacrilato de metoxipolietilenglicol (longitud media (j + k) de la cadena de etilenglicol: 9, peso molecular promedio: 468),
Metacrilato de metoxipolietilenglicol (longitud media (j + k) de la cadena de etilenglicol: 23, peso molecular promedio: 1068),
35 Acrilato de fenoxipolietilenglicol (longitud media (j + k) de la cadena de etilenglicol: 6, peso molecular promedio: 412).

- Entre ellos, aquel (por ejemplo, metacrilato de glicidilo) en el que el grupo R¹⁴ es un grupo glicidilo en la fórmula general (6) es ventajoso para aumentar la durabilidad repetida de las propiedades fotocromáticas, y hace posible asegurar excelentes propiedades fotocromáticas cuando la composición curable se usa para el agente de revestimiento fotocromático o para el material para formar lentes fotocromáticas por el método en masa.

- En la invención, además, pueden usarse uno o dos o más tipos de monómeros monofuncionales polimerizables radicalariamente de tipo silano representados por la siguiente fórmula general (7) para asegurar una adhesión firme del revestimiento duro al cuerpo curado que se obtiene.

- 45 [Compuesto químico 17]



- 50 En la fórmula general anterior (7), l es un número entero de 1 a 3 y m es un número entero de 0 a 2 con la condición de que l + m = 3, R¹⁵ es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R¹⁶ es un grupo alquileo que tiene 1 a 10 átomos de carbono, tal como grupo etileno, grupo propileno o grupo butileno, R¹⁷ es un grupo alcoxi que tiene 1 a 6 átomos de carbono, tal como grupo metoxi, grupo etoxi o grupo propoxi, y R¹⁸ es un grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono, tal como grupo metilo, grupo etilo o grupo propilo.

- 55 Ejemplos concretos del monómero monofuncional polimerizable radicalariamente de tipo silano incluyen γ-

metacrililoiloxipropiltrimetoxisilano, γ -metacrililoiloxipropiltriethoxisilano, y γ -metacrililoiloxipropilmetildimetoxisilano.

También es permisible usar los siguientes di(met)acrilatos de alcanodiol.

- 5 Dimetacrilato de 1,3-butanodiol,
Dimetacrilato de 1,6-hexanodiol,
Dimetacrilato de 1,9-nonanodiol,
Dimetacrilato de 1,10-decanodiol,
Dimetacrilato de neopentilglicol,
- 10 Dimetacrilato de triciclododecanodimetanol,
Diacrilato de 1,6-hexanodiol,
Diacrilato de 1,9-nonanodiol,
Diacrilato de 1,10-decanodiol,
Diacrilato de neopentilglicol, y
- 15 Diacrilato de triciclododecanodimetanol.

Además, los monómeros polimerizables radicalariamente de tipo vinilo, tales como estireno, *a*-metilestireno, *a*-metilestireno dimérico, y divinilbenceno, también pueden usarse como otros monómeros polimerizables radicalariamente (A3) para ajustar la velocidad de polimerización en el momento de, específicamente, polimerización
20 térmica.

Como se ha descrito anteriormente, la invención usa el monómero polifuncional polimerizable radicalariamente representado por la fórmula general (2), uretano(met)acrilato, monómero monofuncional polimerizable radicalariamente de fórmula general (6), monómero monofuncional polimerizable radicalariamente de tipo silano de
25 fórmula general (7), di(met)acrilato de alcanodiol y monómero polimerizable radicalariamente de tipo vinilo, ya sean solos o en combinación como los otros monómeros polimerizables radicalariamente (A3) con el fin de mejorar aún más la dureza y las propiedades fotocromáticas del cuerpo curado, o para ajustar propiedades tales como la viscosidad de la composición curable fotocromática para situarse en intervalos adecuados.

30 Los otros monómeros polimerizables radicalariamente (A3) anteriores deben usarse en cantidades que no perjudiquen las propiedades fotocromáticas logradas mediante el uso del componente de silsesquioxano polimerizable radicalariamente (A1) y el monómero difuncional polimerizable radicalariamente (A2) en combinación, y se usan, normalmente, en cantidades en un intervalo de 1 a 300 partes en masa por 100 partes en masa del monómero difuncional polimerizable radicalariamente (A2) aunque las cantidades pueden diferir dependiendo del uso de la
35 composición curable fotocromática.

Cuando se usa la composición curable fotocromática, por ejemplo, como agente de revestimiento fotocromático, el otro monómero polimerizable radicalariamente (A3) anterior se usa en una cantidad de 1 a 250 partes en masa y, más preferentemente, en una cantidad de 1 a 200 partes en masa y, de manera particularmente preferente, en una cantidad
40 de 1 a 100 partes en masa por 100 partes en masa del monómero difuncional polimerizable radicalariamente (A2) para que el efecto del componente de silsesquioxano (A1) que se agrega se exhiba de manera más visible. En este caso, se desea que el monómero difuncional polimerizable radicalariamente de cadena larga (A2') se use como el monómero difuncional polimerizable radicalariamente (A2).

45 Cuando la composición curable se usa como material para formar lentes fotocromáticas por el método en masa, se desea que el otro monómero polimerizable radicalariamente (A3) se use en una cantidad de 1 a 100 partes en masa, preferentemente, 2 a 50 partes en masa y, lo más preferentemente, 3 a 30 partes en masa. Esto hace posible lograr una viscosidad adecuada para el molde, así como mejorar la capacidad de moldeo y prevenir eficazmente la aparición de estrías. En este caso, se desea que el monómero difuncional polimerizable radicalariamente (A2) sea una mezcla
50 del monómero difuncional polimerizable radicalariamente de cadena larga (A2') y el monómero difuncional polimerizable radicalariamente de cadena corta (A2").

<Compuesto fotocromático (B)>

55 Como compuesto fotocromático que se utilizará en combinación con el componente polimerizable radicalariamente (A) anterior, puede usarse representativamente un compuesto de fulgida, un compuesto de espirooxazina y un compuesto de cromeno. En la invención, puede usarse cualquiera de estos compuestos fotocromáticos conocidos.

60 Como compuesto de fulgida, por ejemplo, aunque sin limitación, pueden usarse los compuestos que se han descrito en los documentos USP 4.882.438, USP 4.960.678 y USP 5.130.058.

Como compuesto de espirooxazina, además, aunque sin limitación, pueden usarse los compuestos descritos en los documentos JP-A-2006-335024, JP-A-2010-59288 y JP-A-2010-59289.

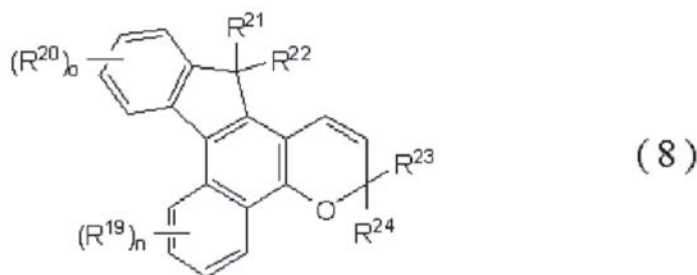
65 No hay limitación específica en el compuesto de cromeno, pueden usarse favorablemente los compuestos de cromeno que el solicitante ha propuesto hasta la fecha, tales como los desvelados en los documentos USP 5.106.998, JP-A-

2001-114775, JP-A-2001-031670, JP-A-2001-011067, JP-A-2001-011066, JP-A-2000-347346, JP-A-2000-344762, JP-A-2000-344761, JP-A-2000-327676, JP-A-2000-327675, JP-A-2000-256347, JP-A-2000-229976, JP-A-2000-229975, JP-A-2000-229974, JP-A-2000-229973, JP-A-2000-229972, JP-A-2000-219687, JP-A-2000-219686, JP-A-2000-219685, JP-A-11-322739, JP-A-11-286484, JP-A-11-279171, JP-A-10-298176, JP-A-09-218301, JP-A-09-124645, JP-A-08-295690, JP-A-08-176139 y JP-A-08-157467.

Entre los compuestos fotocromáticos anteriores, la presente invención usa preferentemente el compuesto de cromeno desde el punto de vista de que sobresalga no solo en la durabilidad de repetición en la reacción reversible fotocromática, sino que también ofrezca una alta densidad de color fotocromático y una alta velocidad de decoloración.

Entre los compuestos de cromeno, además, lo más deseable es usar aquellos que tienen un esqueleto de indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano, tales como los compuestos de cromeno representados por la siguiente fórmula general (8),

[Compuesto químico 18]



en donde,

n es un entero de 0 a 4,
o es un entero de 0 a 4, y
R¹⁹ a R²⁴ son sustituyentes.

Es decir, los compuestos que tienen el esqueleto de indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano exhiben excelentes propiedades fotocromáticas (densidad de color y velocidad de decoloración). Cuando están contenidos en un cuerpo curado que tiene una dureza específicamente alta, sin embargo, no pueden exhibir sus excelentes propiedades en grado suficiente. Cuando estos compuestos se usan en combinación con el componente polimerizable radicalariamente (A) según la presente invención, sin embargo, exhiben sus excelentes propiedades fotocromáticas en un grado suficiente a pesar de que el cuerpo curado que se forma tenga un alto grado de dureza. Sus excelentes propiedades fotocromáticas no se ven afectadas incluso cuando se forma una capa dura como revestimiento duro sobre el cuerpo curado.

Los grupos R¹⁹ a R²⁴ en la fórmula general anterior (8) son como se describen a continuación.

(Grupos R¹⁹ y R²⁰)

Los grupos R¹⁹ y R²⁰ son grupos hidroxilo, grupos alquilo, grupos haloalquilo, grupos cicloalquilo, alcoxi, grupos amino, grupos heterocíclicos que incluyen un átomo de nitrógeno que está unido directamente a un átomo de carbono del anillo de benceno, grupos ciano, grupos nitro, grupos formilo, grupos hidroxicarbonilo, grupos alquilcarbonilo, grupos alcóxicarbonilo, átomos de halógeno, grupos aralquilo, grupos arilo, grupos ariloxi, grupos alquiltio o grupos ariltio.

Además, cuando n u "o" es un número no menor que 2 y los grupos R¹⁹ o los grupos R²⁰ están presentes en posiciones vecinas entre sí, los grupos R¹⁹ o los grupos R²⁰ pueden unirse para formar un grupo (por ejemplo, grupo metilendioxi, grupo etilendioxi, grupo aminometilenoxi o grupo tiometilenoxi) que comprende 1 a 8 átomos de carbono y 1 a 3 heteroátomos seleccionados de un átomo de oxígeno, átomo de nitrógeno y átomo de azufre. Aquí, el átomo de nitrógeno y el átomo de carbono pueden estar sustituidos con un grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono. Cuando n u "o" es un número no menor de 2, una pluralidad de grupos R¹⁹ o grupos R²⁰ pueden ser iguales o diferentes.

Como grupo alquilo, puede usarse preferentemente un grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono, tal como grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo isopropilo, grupo n-butilo, grupo sec-butilo, grupo terc-butilo, grupo n-pentilo y grupo n-hexilo.

El átomo de halógeno que posee el grupo haloalquilo es, deseablemente, un átomo de flúor, un átomo de cloro o un átomo de bromo, y se desea que el grupo haloalquilo tenga 1 a 6 átomos de carbono. Como grupo haloalquilo preferente, por ejemplo, puede usarse grupo trifluorometilo, grupo pentafluoroetilo, grupo clorometilo, grupo 2-cloroetilo y grupo bromometilo.

Como grupo cicloalquilo preferente, pueden usarse preferentemente los que tienen 3 a 8 átomos de carbono, tales como grupo ciclopropilo, grupo ciclobutilo, grupo ciclopentilo y grupo ciclohexilo.

- 5 Como grupo alcoxi, pueden usarse preferentemente los que tienen 1 a 6 átomos de carbono, tal como grupo metoxi, grupo etoxi, grupo n-propoxi, grupo isopropoxi, grupo n-butoxi, grupo sec-butoxi y grupo terc-butoxi.

10 El grupo amino no está limitado al grupo amino sin sustituir (-NH₂) sino que puede ser aquel en el que uno o dos átomos de hidrógeno unidos al átomo de nitrógeno están sustituidos con sustituyentes. Como sustituyentes que puede poseer el grupo amino, pueden ejemplificarse grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono, grupo alcoxi que tiene 1 a 6 átomos de carbono, grupo cicloalquilo que tiene 3 a 8 átomos de carbono, grupo arilo que tiene 6 a 14 átomos de carbono y grupo heteroarilo que tiene 4 a 12 átomos de carbono.

15 Como grupo alquilo, grupo alcoxi y grupo cicloalquilo, pueden ejemplificarse los mismos grupos que los ejemplificados anteriormente. Como grupo arilo, puede ejemplificarse grupo fenilo, grupo 1-naftilo y grupo 2-naftilo. Como grupo heteroarilo, puede ejemplificarse grupo tienilo, grupo furilo, grupo pirrolinilo, grupo piridilo, grupo benzotienilo, grupo benzofuranilo y grupo benzopirrolinilo.

20 Como grupo amino preferente como grupos R¹⁹ y R²⁰ en la invención, puede ejemplificarse grupo metilamino, grupo dimetilamino, grupo etilamino, grupo dietilamino, grupo fenilamino y grupo difenilamino además del grupo amino sin sustituir.

25 El anillo heterocíclico es el que incluye un átomo de nitrógeno que está unido directamente a un átomo de carbono del anillo de benceno. Los ejemplos preferentes de los mismos incluyen grupo morfolino, grupo piperidino, grupo pirrolidinilo, grupo piperazino, grupo N-metilpiperazino y grupo indolinilo.

30 Además, el grupo heterocíclico puede tener un grupo alquilo (por ejemplo, grupo metilo) que tiene 1 a 6 átomos de carbono como sustituyente. Como grupo heterocíclico que tiene dicho sustituyente, pueden ejemplificarse grupo 2,6-dimetilmorfolino, grupo 2,6-dimetilpiperidino y grupo 2,2,6,6-tetrametilpiperidino.

Como grupo alquilcarbonilo, pueden usarse preferentemente grupo acetilo y grupo etilcarbonilo.

Como grupo alcoxycarbonilo, pueden usarse preferentemente grupo metoxycarbonilo y grupo etoxycarbonilo.

35 El átomo de halógeno como grupo R¹⁹ o R²⁰ puede ser uno cualquiera de átomo de flúor, átomo de cloro, átomo de bromo o átomo de yodo.

40 Como grupo aralquilo, pueden usarse preferentemente los que tienen 7 a 11 átomos de carbono, tales como grupo bencilo, grupo feniletilo, grupo fenilpropilo, grupo fenilbutilo y grupo naftilmetilo.

Como grupo arilo, pueden usarse favorablemente los que tienen 6 a 14 átomos de carbono, tales como grupo fenilo, grupo 1-naftilo y grupo 2-naftilo.

45 Como grupo ariloxi, pueden usarse preferentemente los que tienen 6 a 14 átomos de carbono, tales como grupo fenoxi, grupo 1-naftoxi y grupo 2-naftoxi.

Como grupo alquiltio, pueden usarse preferentemente los que tienen 1 a 6 átomos de carbono, tales como grupo metiltio, grupo etiltio, grupo n-propiltio, grupo isopropiltio, grupo n-butiltio, grupo sec-butiltio y grupo terc-butiltio.

50 Como grupo ariltio, pueden usarse preferentemente los que tienen 6 a 14 átomos de carbono, tales como grupo feniltio, grupo 1-naftiltio y grupo 2-naftiltio.

55 En el grupo aralquilo, grupo arilo, grupo ariloxi y grupo ariltio, es permisible que 1 a 13 átomos de hidrógeno y, específicamente, 1 a 4 átomos de hidrógeno del anillo de benceno o del anillo de naftaleno puedan haberse sustituido por los grupos hidroxilo, grupos alquilo, grupos haloalquilo, grupos cicloalquilo, alcoxi, grupos amino, grupos heterocíclicos, grupos ciano, grupos nitro, grupos formilo, grupos hidroxycarbonilo, grupos alquilcarbonilo, grupos alcoxycarbonilo o átomos de halógeno.

(Grupos R²¹ y R²²)

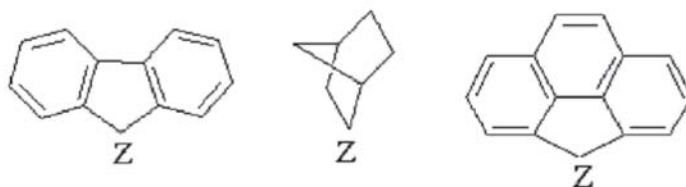
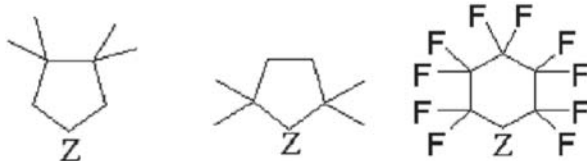
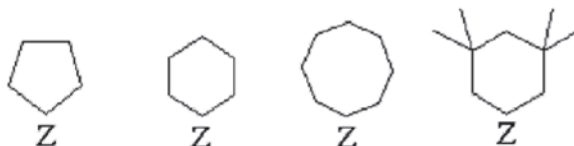
60 En la fórmula general (8), los grupos R²¹ y R²² pueden ser grupos hidroxilo o grupos iguales a los grupos R¹⁹ y R²⁰. En este caso, el anillo heterocíclico incluye un átomo de nitrógeno que está unido directamente a un átomo de carbono del anillo de indeno.

65 Además, R²¹ y R²² juntos pueden constituir un anillo con el átomo de carbono del anillo de indeno. Como tal anillo, puede ejemplificarse un anillo alifático cuyo número de átomos que constituyen el anillo es 3 a 20, un anillo policíclico

condensado formado condensando el anillo alifático con el anillo aromático o el anillo heterocíclico aromático, un anillo heterocíclico del que el número de átomos que constituyen el anillo es 3 a 20, o un anillo policíclico condensado formado condensando el anillo heterocíclico con el anillo aromático o el anillo heterocíclico aromático. Los anillos específicamente deseados están representados por las siguientes fórmulas, en donde la posición indicada por Z corresponde a un átomo de carbono del anillo de indeno al que están unidos los grupos R²¹ y R²².

[Compuesto químico 19]

10



15 (Grupos R²³ y R²⁴)

En la fórmula general (8), los grupos R²³ y R²⁴ son grupos arilo, grupos heteroarilo o grupos alquilo.

20

Como grupo arilo y grupo alquilo, pueden ejemplificarse los mismos grupos arilo que los ejemplificados para el grupo R¹⁹.

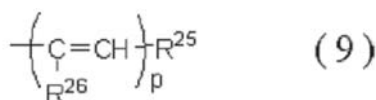
25

Como grupo heteroarilo, pueden usarse preferentemente los que tienen 4 a 12 átomos de carbono, tales como grupo tienilo, grupo furilo, grupo pirrolinilo, grupo piridilo, grupo benzotienilo, grupo benzofuranilo y grupo benzopirrolinilo. En el grupo heteroarilo, además, 1 a 7 átomos de hidrógeno y, específicamente, 1 a 4 átomos de hidrógeno pueden estar sustituidos con sustituyentes. Como sustituyentes, pueden ejemplificarse grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono, grupo alcoxi que tiene 1 a 6 átomos de carbono, grupo cicloalquilo que tiene 3 a 8 átomos de carbono o átomo de halógeno. Estos sustituyentes pueden ser los mismos que los ejemplificados para el grupo R¹⁹.

30

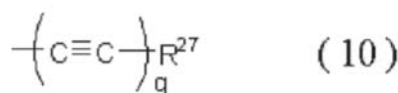
Además, los grupos R²³ y R²⁴ en la fórmula general (8) pueden ser los grupos representados por la siguiente fórmula (9) o (10).

[Compuesto químico 20]



35

[Compuesto químico 21]



40

en donde,

p y q son, respectivamente, enteros de 1 a 3 (habitualmente, 1 para obtener fácilmente el material de partida),
 R^{25} es un grupo arilo o un grupo heteroarilo,
 R^{26} es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un átomo de halógeno, y
 R^{27} es un grupo arilo o un grupo heteroarilo.

5 El grupo arilo, grupo heteroarilo y grupo alquilo en los grupos anteriores R^{25} a R^{27} son los mismos que los ejemplificados para los grupos R^{23} y R^{24} .

10 El átomo de halógeno puede ser uno cualquiera de átomo de flúor, átomo de cloro, átomo de bromo o átomo de yodo.
 Además, los grupos R^{23} y R^{24} en la fórmula general (8) pueden unirse entre sí para formar un anillo de hidrocarburo alifático o un anillo de hidrocarburo aromático.

15 Para obtener propiedades fotocromáticas particularmente excelentes, al menos uno de los grupos R^{23} o R^{24} anteriores o, preferentemente, ambos grupos son grupos arilo o grupos heteroarilo y, específicamente, los siguientes grupos arilo o grupos heteroarilo de (a) a (d).

- (a) grupo arilo o grupo heteroarilo que tiene un grupo alquilo o un grupo alcoxi como sustituyente;
- (b) grupo arilo o grupo heteroarilo que tiene un grupo amino como sustituyente;
- 20 (c) grupo arilo o grupo heteroarilo que tiene un grupo heterocíclico como sustituyente, teniendo el grupo heterocíclico un átomo de nitrógeno como heteroátomo, y el átomo de nitrógeno está unido directamente al grupo arilo o al grupo heteroarilo; y
- (d) grupo arilo o grupo heteroarilo que tiene, como sustituyente, un anillo heterocíclico condensado formado por la condensación del grupo heterocíclico de (c) anterior con un anillo de hidrocarburo aromático o un anillo heterocíclico aromático.

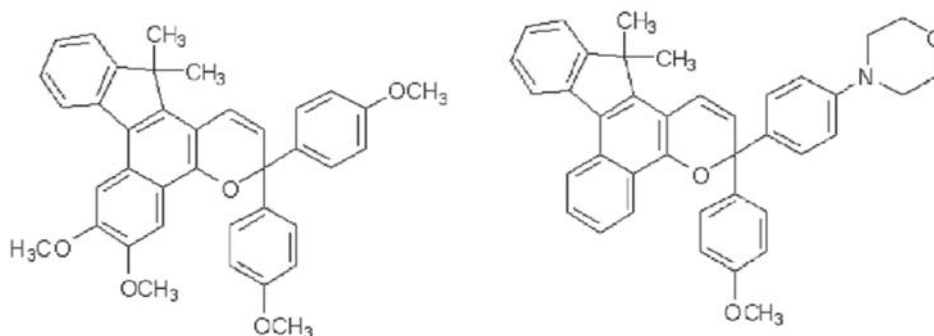
25 En los grupos arilo (a) a (d) anteriores, no hay limitación específica en las posiciones de los sustituyentes o en el número total de los sustituyentes. Para obtener excelentes propiedades fotocromáticas, sin embargo, se desea que la posición para la sustitución sea la tercera posición o la cuarta posición cuando el grupo arilo es un grupo fenilo.
 30 Además, el número de sustituyentes en este caso es, deseablemente, 1 a 2.

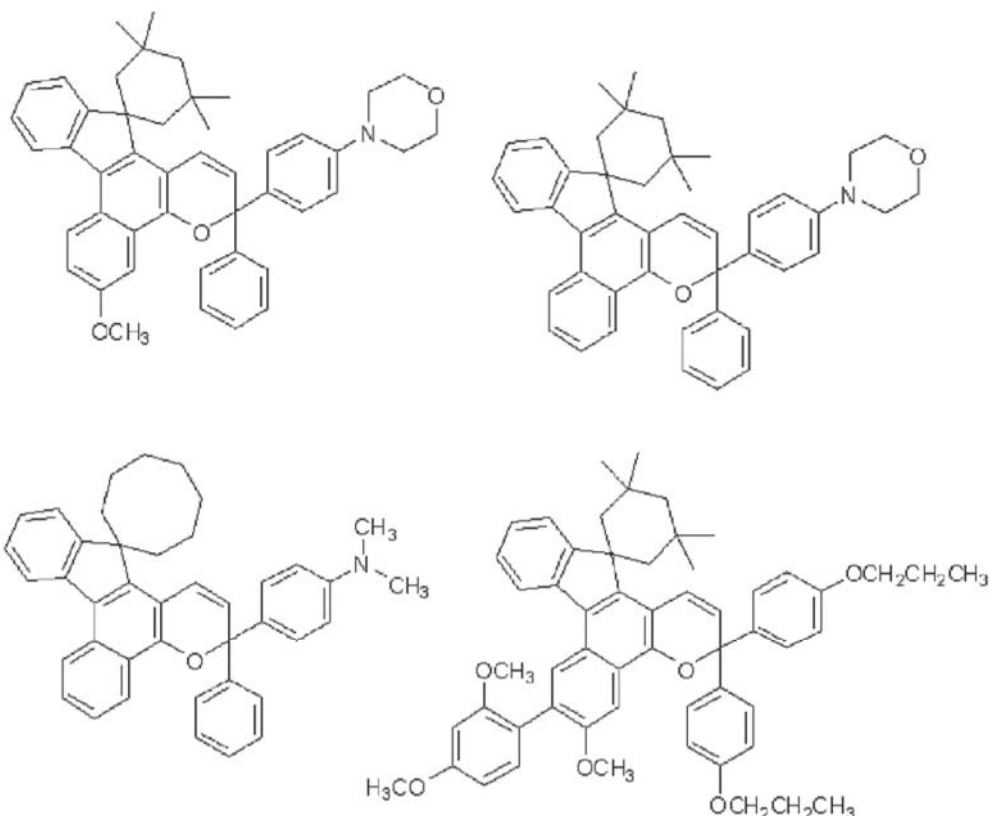
35 Como grupo arilo preferente, pueden ejemplificarse grupo 4-metilfenilo, grupo 4-metoxifenilo, grupo 3,4-dimetoxifenilo, grupo 4-n-propoxifenilo, grupo 4-(N,N-dimetilamino)fenilo, grupo 4-(N,N-dietilamino)fenilo, grupo 4-(N,N-difenilamino)fenilo, grupo 4-morfolinofenilo, grupo 4-piperidinofenilo, grupo 3-(N,N-dimetilamino)fenilo y grupo 4-(2,6-dimetilpiperidino)fenilo.

40 En los grupos heteroarilo (a) a (d) anteriores, no hay limitación específica en las posiciones de los sustituyentes. No existe una limitación específica en el número total de sustituyentes, pero su número es, preferentemente, 1. Como grupo heteroarilo preferente, pueden ejemplificarse grupo 4-metoxitienilo, grupo 4-(N,N-dimetilamino)tienilo, grupo 4-metilfurilo, grupo 4-(N,N-dietilamino)furilo, grupo 4-(N,N-difenilamino)tienilo, grupo 4-morfolinopirrolinilo, grupo 6-piperidinobenzotienilo y grupo 6-(N,N-dimetilamino)benzofuranilo.

45 Entre los compuestos de cromeno representados por la fórmula general (8) anterior, los siguientes compuestos exhiben propiedades fotocromáticas específicamente excelentes y pueden usarse lo más deseablemente en la invención.

[Compuesto químico 22]





5 De los diversos tipos de compuestos fotocromáticos anteriores, pueden usarse adecuadamente dos cualesquiera o más tipos de los mismos mezclándose con el componente polimerizable radicalariamente (A) anterior desde el punto de vista de ajustar el tono del color.

10 En la composición curable fotocromática de la presente invención, la cantidad del compuesto fotocromático (B) que se usa puede determinarse adecuadamente pero es, normalmente, 0,01 a 20 partes en masa por 100 partes en masa del componente polimerizable radicalariamente (A) cuando la composición curable fotocromática se va a utilizar para las lentes de gafas fotocromáticas.

15 Además, cuando las lentes de gafas fotocromáticas se van a producir utilizando la composición fotocromática curable como agente de revestimiento fotocromático, se desea que el compuesto fotocromático (B) se use en una cantidad de 0,05 a 20 partes en masa y, más preferentemente, 0,1 a 15 partes en masa por 100 partes en masa del componente polimerizable radicalariamente (A) de modo que el índice de refracción del cuerpo curado se vuelva casi igual al índice de refracción de las lentes de gafas. También es permisible cambiar la cantidad del compuesto fotocromático (B) dependiendo del grosor del revestimiento fotocromático que se forma. Concretamente, cuando el espesor del
 20 revestimiento es 10 a 30 mm, la cantidad del compuesto fotocromático (B) es lo más deseablemente 5 a 15 partes en masa por 100 partes en masa del componente polimerizable radicalariamente (A) y cuando el espesor del revestimiento es 30 a 50 mm, la cantidad del compuesto fotocromático (B) es lo más deseablemente 0,5 a 5 partes en masa por 100 partes en masa del componente polimerizable radicalariamente (A).

25 <Otros componentes>

En la composición curable fotocromática de la invención, es permisible, normalmente, agregar una variedad de aditivos que se conocen por sí mismos además de los componentes mencionados anteriormente (A) y (B) dependiendo del
 30 uso.

Para formar un cuerpo curado tras la polimerización, por ejemplo, puede añadirse un iniciador de polimerización radicalaria adecuado dependiendo del medio de polimerización. El iniciador de polimerización radicalaria incluye un
 35 iniciador de fotopolimerización y un iniciador de polimerización térmica.

El iniciador de fotopolimerización se usa para polimerizar y curar la composición curable fotocromática mediante la irradiación con luz tal como rayos ultravioleta. Cuando la composición curable de la presente invención se usa como agente de revestimiento fotocromático, el iniciador de fotopolimerización, normalmente, se añade al mismo debido a razones tales que la composición curable se cure en un período de tiempo relativamente corto sin fluidificarse sobre

el material que es la lente y que la lente no se deforme por el calor.

A continuación se describen ejemplos del iniciador de fotopolimerización.

- 5 Benzoína,
Benzoinmetil éter,
Benzoinbutil éter,
Benzofenona,
Acetofenona 4,4'-diclorobenzofenona,
10 Dietoxiacetofenona,
2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropano-1-ona,
Bencilmetilcetal,
1-(4-isopropilfenil)-2-hidroxi-2-metilpropano-1-ona,
1-hidroxiciclohexilfenilcetona,
15 2-isopropiltioxantona,
Bis(2,6-dimetoxibenzoil-2,4,4-trimetil-pentilfosfinóxido),
Bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfinóxido,
2,4,6-trimetilbenzoildifenil-fosfinóxido, y
20 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)butanona-1.

Los iniciadores de fotopolimerización anteriores pueden usarse en un tipo o en una combinación de dos o más tipos y, normalmente, se usan en una cantidad de 0,001 a 5 partes en masa por 100 partes en masa del componente polimerizable radicalariamente (A).

- 25 El iniciador de polimerización térmica se usa para polimerizar y curar la composición curable fotocromática mediante calentamiento. Cuando la composición curable de la presente invención se usa para formar las lentes fotocromáticas por el método en masa, es, normalmente, una práctica añadir el iniciador de polimerización térmica a la misma debido a que es adecuado para la producción en masa utilizando un horno para polimerización térmica.

- 30 A continuación se describen ejemplos representativos del iniciador de polimerización térmica.

Peróxidos de diacilo tales como peróxido de benzoílo, peróxido de p-clorobenzoílo, peróxido de decanoílo, peróxido de lauroílo y peróxido de acetilo;
35 Peroxiésteres tales como hexanoato de t-butilperoxi-2-etilo, peroxidicarbonato de t-butilo, peroxineodecanoato de cumilo y peroxibenzoato de t-butilo;
Peroxicarbonatos tales como peroxidicarbonato de diisopropilo, peroxidicarbonato de di-2-etilhexilo y oxicarbonato de di-sec-butilo; y
40 Compuestos azoicos tales como 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) y 1,1'-azobis(ciclohexano-1-carbonitrilo).

Los iniciadores de polimerización térmica anteriores pueden usarse en un tipo o en una combinación de dos o más tipos, y su cantidad de uso puede diferir dependiendo de sus tipos, condiciones de polimerización, composición y tipo del componente polimerizable radicalariamente (A), y no puede determinarse definitivamente, pero está, normalmente, en un intervalo de 0,01 a 10 partes en masa por 100 partes en masa del componente polimerizable radicalariamente (A).

Para mejorar la durabilidad de repetición del compuesto fotocromático, tasa de desarrollo de color, tasa de decoloración y moldeabilidad, además, la composición curable fotocromática de la presente invención puede mezclarse con un tensioactivo, antioxidante, agente de captura de radicales, estabilizador de rayos ultravioleta y absorbente de rayos ultravioleta.

Como tensioactivo, puede usarse cualquiera de tipo no iónico, tipo aniónico o tipo catiónico. Desde el punto de vista de la solubilidad en el componente polimerizable radicalariamente (A), sin embargo, se desea usar tensioactivo no iónico.

Como tensioactivo no iónico preferente, pueden ejemplificarse éster de ácido graso de sorbitán, éster de ácido graso de polietilenglicol y polioxietilenaquí éter. En el uso del tensioactivo, pueden usarse dos o más clases de los mismos mezclados entre sí. El tensioactivo se agrega en una cantidad preferentemente en un intervalo de 0,1 a 20 partes en masa por 100 partes en masa del componente polimerizable radicalariamente (A) y en este intervalo, pueden usarse dos o más tipos de tensioactivos en combinación.

El antioxidante, agente de captura de radicales, estabilizador de rayos ultravioleta y absorbente de rayos ultravioleta son los llamados estabilizadores. Ejemplos preferentes de los estabilizadores incluyen fotoestabilizador de amina impedida, antioxidante de fenol impedido, agente de captura de radicales tipo fenol, antioxidante tipo azufre, compuesto de benzotriazol y compuesto de benzofenona, que pueden usarse en combinación.

Los estabilizadores se agregan en cantidades, preferentemente, en un intervalo de 0,001 a 20 partes en masa por 100 partes en masa del componente polimerizable radicalariamente (A).

5 Cuando la composición curable fotocromática de la invención se usa como el agente de revestimiento, el fotoestabilizador de amina impedida y el antioxidante de fenol impedido se usan preferentemente desde el punto de vista de evitar que el compuesto fotocromático se deteriore mediante polimerización y curado y para mejorar la durabilidad de repetición de las propiedades fotocromáticas.

10 Como fotoestabilizador de amina impedida, aunque no específicamente limitado, preferentemente se usa un sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo) desde el punto de vista de evitar que el compuesto fotocromático se deteriore. También se pueden usar preferentemente fotoestabilizadores de amina impedida que se comercializan por Asahi Denka Kogyo Co. con los nombres comerciales de ADEKA STAB LA-52, LA-62, LA-77 y LA-82.

15 Como antioxidante de fenol impedido, aunque no específicamente limitado, se utilizan favorablemente los siguientes fenoles impedidos desde el punto de vista de evitar que el compuesto fotocromático se deteriore.

20 IRGANOX245 producido por Chiba Specialty Chemicals Co.: Etilenbis(oxietilen)bis[3-(5-terc-butil-4-hidroxi-m-toluil)propionato]
 INGANOX 1076 producido por Chiba Specialty Chemicals Co.: Octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato
 IRGANOX 1010 producido por Chiba Specialty Chemicals Co.: Pentaeritritoltetrakis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato]

25 El fotoestabilizador de amina impedida y el antioxidante de fenol impedido se añaden, en cantidades en un intervalo (0,001 a 20 partes en masa) de los estabilizadores anteriores, a la composición curable fotocromática que se usa como agente de revestimiento, y, preferentemente, se añaden en cantidades en un intervalo de 0,1 a 10 partes en masa y, lo más preferentemente, 1 a 10 partes en masa por 100 partes en masa del componente polimerizable radicalariamente (A).

30 La composición curable fotocromática de la invención puede, además, mezclarse con agente de desmoldeo, agente anticolorado, agente antiestático, colorante fluorescente, colorante, pigmento, perfume y plastificante además de la variedad de aditivos mencionados anteriormente.

35 Como se ha descrito anteriormente, la composición curable fotocromática de la presente invención se puede mezclar con una variedad de aditivos además del componente polimerizable radicalariamente (A) mencionado anteriormente y el compuesto fotocromático (B). Aquí, sin embargo, la cantidad total de aditivos no debe ser innecesariamente alta, y debe seleccionarse de manera que no perjudique las propiedades fotocromáticas o la dureza del cuerpo curado.

40 <Preparación de la composición curable fotocromática>

45 La composición curable fotocromática de la presente invención se prepara pesando cantidades predeterminadas de diversos componentes polimerizables radicalariamente (A1 a A3), compuesto fotocromático y diversos aditivos para añadirlos adecuadamente, y mezclándolos juntos. No hay una limitación específica en el orden de agregar los componentes; es decir, todos los componentes pueden agregarse simultáneamente, o los componentes polimerizables radicalariamente solos pueden mezclarse por adelantado y, posteriormente, pueden añadirse el compuesto fotocromático (B) y otros aditivos y mezclarse justo antes de realizar la polimerización como se describirá posteriormente.

50 Cuando se usa como agente de revestimiento para los materiales ópticos, la composición curable fotocromática de la invención debe tener una viscosidad en un intervalo a 25 °C de, preferentemente, 20 a 500 cPs, más preferentemente, 50 a 300 cPs y, lo más preferentemente, 60 a 200 cPs. Dentro de este intervalo de viscosidad, el revestimiento fotocromático puede formarse fácilmente, por ejemplo, el material de lente en un grosor relativamente grande (10 a 100 mm) para que las propiedades fotocromáticas puedan exhibirse en un grado suficiente.

55 La viscosidad se ajusta seleccionando los pesos moleculares del componente de silsesquioxano polimerizable radicalariamente (A1) y el monómero difuncional polimerizable radicalariamente (A2) que se utilizan como componente polimerizable radicalariamente (A) para que estén en un intervalo adecuado, o mezclando otro monómero polimerizable radicalariamente (A3).

60 <Formación del cuerpo curado fotocromático>

65 No existe una limitación específica en el método para obtener el cuerpo curado fotocromático a partir de la composición curable fotocromática de la invención, y puede emplearse un método de polimerización conocido dependiendo del tipo de monómero polimerizable radicalariamente que se usa y los tipos de iniciadores de polimerización radicalariamente, si se usan.

Cuando, por ejemplo, el iniciador de polimerización térmica se añade como iniciador de polimerización radicalaria, la polimerización y el curado se realizan al calentarse a una temperatura adecuada para obtener un cuerpo fotocromático curado.

5 Además, cuando se añade el iniciador de fotopolimerización como iniciador de polimerización radicalaria, la polimerización y curado pueden realizarse por irradiación con rayos ultravioleta, rayos α , rayos β o rayos γ , o utilizando ambos.

10 Cuando la polimerización se va a realizar por irradiación con rayos ultravioleta, la fuente de luz será una lámpara de mercurio de ultraalta presión, una lámpara de mercurio a alta presión, una lámpara de mercurio a baja presión, una lámpara de xenón, una lámpara de arco de carbono, una lámpara de esterilización, una lámpara de halógenos metálicos o una lámpara sin electrodos.

15 Además, cuando no se añade iniciador de polimerización radicalaria, la polimerización y curado pueden realizarse mediante irradiación con rayos de electrones para formar el cuerpo fotocromático curado.

Los medios mencionados anteriormente también pueden usarse en combinación. Por ejemplo, el curado se realiza por irradiación con, por ejemplo, rayos ultravioleta y, más si fuera necesario, la polimerización se completa por calentamiento.

20 <Uso>

25 La composición curable fotocromática anterior de la invención se puede usar sola como un material que tiene propiedades fotocromáticas pero, de forma específicamente deseable, se utiliza como agente de revestimiento para impartir propiedades fotocromáticas formando un revestimiento fotocromático en las superficies de un material óptico tal como lentes de gafas. El revestimiento fotocromático formado en las superficies del material óptico tiene el defecto de que es propenso a rayarse fácilmente en la etapa de trabajo tal como pulido o bordeado. Según la presente invención, sin embargo, la dureza del revestimiento (cuerpo fotocromático curado) puede aumentarse sin afectar las propiedades fotocromáticas, y la resistencia al rayado del revestimiento mejora considerablemente.

30 Por ejemplo, el revestimiento fotocromático formado en la superficie del material óptico usando la composición curable fotocromática de la invención tiene una dureza Vickers de no menos de 4 pero menos de 8 bajo una carga de 10 gf ejercida durante 30 segundos, que es lo suficientemente duro para no rayarse incluso a través de la etapa de mecanizado de las lentes.

35 Además, el revestimiento fotocromático tiene una alta densidad de color fotocromático, una velocidad de decoloración rápida y una alta durabilidad de repetición.

40 El material óptico sobre el que se forma el revestimiento fotocromático puede ser el que se requiere para cambiar reversiblemente el color tras la irradiación con luz y, aunque no hay una limitación específica en el tipo de los mismos, pueden ser representativamente lentes de gafas y vidrios de ventanas de casas y automóviles.

45 Las lentes de gafas pueden estar hechas de, un material plástico o un vidrio. Normalmente, sin embargo, el revestimiento fotocromático se forma sobre las lentes de gafas hechas de material plástico.

50 Ejemplos representativos del material plástico para formar las lentes de gafas incluyen resina (met)acrílica, resina de policarbonato, resina alílica, resina de tiouretano, resina de uretano y resina de tioepoxi. La resina curable fotocromática de la invención utilizada como revestimiento fotocromático se puede aplicar a las lentes de gafas de plástico hechas con cualquiera de ellas.

El revestimiento fotocromático se puede formar sobre las superficies del material óptico aplicando la composición curable fotocromática de la invención utilizada como agente de revestimiento fotocromático sobre las superficies del material óptico seguido de polimerización y curado.

55 El agente de revestimiento se aplica usando medios conocidos tales como revestimiento por rotación, revestimiento por pulverización, revestimiento por inmersión o revestimiento por inmersión-rotación.

60 Como se ha descrito anteriormente, además, la polimerización y el curado, normalmente, se realizan irradiándose con luz (irradiado con rayos ultravioleta). Después de irradiar con luz, la polimerización puede, si fuera necesario, completarse adicionalmente por calentamiento.

65 Se desea, además, tratar previamente las superficies del material óptico antes de aplicar el agente de revestimiento sobre las superficies del material óptico. Esto mejora la humectabilidad entre el agente de revestimiento y las superficies del material óptico, y mejora la resistencia de una adhesión estrecha entre el revestimiento fotocromático y el material óptico.

Como pretratamiento, se puede realizar un tratamiento químico utilizando una solución acuosa básica o una solución acuosa ácida, un pulido usando un agente de pulido, un tratamiento de plasma utilizando plasma a presión atmosférica y plasma a baja presión, un tratamiento de descarga de corona o un tratamiento de ozono UV. Es permisible realizar estos pretratamientos en combinación, normalmente.

5 Cuando las lentes de gafas se usan como material óptico, el tratamiento químico mediante el uso de una solución básica se desea entre los pretratamientos mencionados anteriormente. Esto se debe a que la operación de tratamiento es simple y, específicamente, se logra una adhesión estrecha y fuerte entre el material óptico (lentes de gafas) y el revestimiento formado usando la composición curable fotocromática (agente de revestimiento) de la presente invención.

10 El pretratamiento basado en el tratamiento básico, normalmente, se realiza sumergiendo el material óptico en una solución alcalina, en una solución de alcohol o en una solución mixta de los mismos. Después del tratamiento, el material óptico se enjuaga con agua tal como agua pura, agua de intercambio iónico o agua destilada y, posteriormente, sus superficies se secan.

15 Como se ha descrito anteriormente, se desea que el revestimiento fotocromático formado mediante aplicación, polimerización y curado del agente de revestimiento, tenga un grosor de, preferentemente, 10 a 100 *mm* y, más preferentemente, 20 a 50 *mm*. Si el revestimiento fotocromático es demasiado delgado, no se obtiene una densidad de color suficientemente alta cuando se reduce la concentración del compuesto fotocromático y, además, la durabilidad de repetición se deteriora. Si el revestimiento es demasiado grueso, por otro lado, puede parecer color amarillo inicial densamente.

20 Como se ha descrito anteriormente, el revestimiento fotocromático que tiene un grosor que se encuentra en el intervalo anterior se puede formar fácilmente ajustando la viscosidad de la composición curable fotocromática a 25 °C para que se encuentre en un intervalo de 20 a 500 cp, preferentemente, 50 a 300 cp y, más preferentemente, 60 a 200 cp.

25 Como se ha descrito anteriormente, la composición curable fotocromática de la presente invención puede usarse preferentemente para formar lentes fotocromáticas por el método de revestimiento, y también puede usarse para formar materiales ópticos fotocromáticos (específicamente, lentes) por el método en masa.

30 Por ejemplo, se usa polimerización por moldeo, normalmente, cuando las lentes fotocromáticas se forman por el método en masa. Es decir, la composición fotocromática curable de la invención mezclada con el iniciador de polimerización radicalaria (específicamente, iniciador de polimerización térmica) se inyecta en el molde sostenido por juntas de elastómero o espaciadores, y se calienta y polimeriza en un horno de aire. Posteriormente, el cuerpo polimerizado y curado (cuerpo fotocromático curado) formado en una forma predeterminada se saca del molde.

35 Las condiciones de polimerización tales como la temperatura de polimerización se establecen dependiendo del tipo y la cantidad del iniciador de polimerización radicalaria y del tipo del componente polimerizable radicalariamente (A), y no se pueden determinar definitivamente. Generalmente, sin embargo, se desea realizar la llamada polimerización cónica iniciando la polimerización a una temperatura relativamente baja, elevando ligeramente la temperatura y realizando el curado a una temperatura alta cuando finaliza la polimerización. Como la temperatura, el tiempo de polimerización varía dependiendo de varios factores. Es, por tanto, deseable determinar de antemano un tiempo óptimo que cumpla con las condiciones y seleccionar las condiciones para que la polimerización se complete en 2 a 45 24 horas.

40 Las lentes fotocromáticas formadas por el método de revestimiento o el método en masa mediante el uso de la composición curable fotocromática de la invención en su forma se pueden usar a través de la etapa de trabajo tal como pulido o ribeteado. Normalmente, sin embargo, se forma además un revestimiento duro en las lentes para evitar que se rayen durante el uso. Esto, además, mejora la resistencia al rayado.

45 Se puede usar cualquier agente de revestimiento conocido (agente de revestimiento duro) sin limitación para formar el revestimiento duro. En concreto, se puede usar un agente de acoplamiento de silano, un agente de revestimiento duro que comprende principalmente el sol de un óxido tal como silicio, circonio, antimonio, aluminio o titanio, y un agente de revestimiento duro que comprende principalmente un material orgánico de alto peso molecular.

50 Usando el agente de revestimiento duro, el revestimiento duro se forma de la misma manera que se forma el revestimiento fotocromático. Por ejemplo, después de realizar el pretratamiento basado en tratamiento básico utilizando una solución alcalina, el agente de revestimiento duro se aplica y se cura por calentamiento a aproximadamente una temperatura a la que el material de la lente no se deforme para formar de ese modo el revestimiento duro.

55 El revestimiento duro puede formarse sobre el material óptico fotocromático que se forma mediante el método en masa usando la composición curable fotocromática de la invención como material de formación, el revestimiento duro se adhiere estrechamente al material óptico fotocromático en un grado suficiente sin necesidad de realizar un pretratamiento severo tal como tratamiento de pulido, tratamiento de plasma, tratamiento de descarga de corona o

tratamiento de ozono UV.

Las superficies de los artículos ópticos tales como lentes tienen propiedades fotocromáticas mediante el uso de la composición curable fotocromática de la invención. Estas superficies pueden, según sea necesario, además, someterse al trabajo o tratamiento secundario, tal como tratamiento antirreflectante, tratamiento antiestático; depositando una película delgada de un óxido de metal tal como SiO₂, TiO₂ o ZrO₂ o aplicando una película delgada de un material orgánico de alto peso molecular además de formar el revestimiento duro.

Ejemplos

La invención se describirá ahora con más detalle por medio de ejemplos a los que solo, sin embargo, la invención no está limitada de ninguna manera.

<Peso molecular de silsesquioxano>

El peso molecular del silsesquioxano que se usó se midió por cromatografía de permeación en gel (método GPC).

Como aparato, se utilizó un aparato de cromatografía líquida (fabricado por Nihon Waters Co.). Como columna, se utilizaron Shodex GPC KF-802 (peso molecular de límite de exclusión: 5000, fabricada por Showa Denko Co.), Shodex GPC KF-802,5 (peso molecular de límite de exclusión: 20000, fabricada por Showa Denko Co.) y Shodex GPC KF-803 (peso molecular de límite de exclusión: 70000, fabricada por Showa Denko Co.).

Como desarrollador, además, se usó tetrahidrofurano, y la medición se tomó en condiciones de un caudal de 1 ml/min y una temperatura de 40 °C.

Se usó un poliestireno como muestra estándar, y se calculó el peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio en número.

Se evaluaron las lentes fotocromáticas preparadas en los siguientes ejemplos, y se midieron propiedades tales como viscosidades de las composiciones curables de la manera que se describe a continuación.

(1) Dureza Vickers.

Las lentes fotocromáticas se midieron para determinar su dureza Vickers utilizando un medidor de dureza con un dispositivo de medición (lectura) automático (PMT-X7A, fabricado por Matsuzawa Co.).

En concreto, el indentador Vickers se introdujo en la lente bajo 10 gf durante 30 segundos, y la dureza Vickers se obtuvo de la indentación.

La dureza Vickers sirve como índice de si las lentes se rayan en el paso de mecanizar las lentes. En términos generales, las lentes no se rayan fácilmente si la dureza de Vickers excede 4,5, pero se rayan fácilmente si la dureza de Vickers es no más de 4,5.

(2) Densidad de color.

La lente fotocromática se irradió con rayos ultravioleta de una lámpara de xenón {L-2480 (300 W) SHL-100, fabricada por Hamamatsu Photonics Co.} a través de un filtro de aeromasa (fabricado por Corning Co.) con una intensidad de haz de 365 nm = 2,4 mW/cm² y 245 nm = 24 mW/cm² en la superficie del revestimiento fotocromático durante 300 segundos a 20 °C 6 1 °C para desarrollar el color. Se encontró una longitud de onda de absorción máxima en este momento usando un espectrofotómetro {fotodetector instantáneo multicanal MCPD1000, fabricado por Otsuka Denshi Kogyo Co.}.

De los resultados medidos, la densidad de color se calculó según la siguiente fórmula.

$$\text{Densidad de color} = \epsilon(300) - \epsilon(0)$$

$\epsilon(300)$ es un valor de absorbancia en la longitud de onda de absorción máxima después de irradiar con luz durante 300 segundos, y

$\epsilon(0)$ es un valor de absorbancia del cuerpo curado en la longitud de onda anterior en un estado no irradiado con luz.

Las lentes que tienen valores más altos destacan más en las propiedades fotocromáticas.

(3) Vida media de decoloración.

Después de que la lente fotocromática se irradiara con luz durante 300 segundos, se interrumpió la irradiación de luz

y se midió el tiempo $\{t_{1/2} \text{ (min)}\}$ hasta que la absorbancia del cuerpo curado a la longitud de onda máxima disminuyó a la mitad del valor de $\{\epsilon(300) - \epsilon(0)\}$ y se evaluó como la vida media de decoloración. Las lentes que tienen tiempos más cortos tienen tasas de decoloración más rápidas y destacan más en las propiedades fotocromáticas.

5 (4) Durabilidad de repetición.

Para evaluar la durabilidad de repetición del color desarrollado por la irradiación con luz, la prueba de aceleración de deterioro se realizó como se describe a continuación.

10 Usando un meteorómetro de xenón {X25 fabricado por Suga Shikenki Co.}, la lente fotocromática se deterioró de manera acelerada durante 200 horas. La densidad del color se evaluó antes y después del deterioro; es decir, la lente se midió para su densidad de color (A_0) antes de la prueba y se midió para su densidad de color (A_{200}) después de la prueba.

15 De los resultados medidos, se calculó la proporción remanente que representa aproximadamente la durabilidad de repetición.

$$\text{Proporción remanente (\%)} = (A_{200}/A_0) \times 100$$

20 A_0 es un valor de densidad de color antes de la prueba, y
 A_{200} es un valor de densidad de color de después de la prueba.

Las lentes que tienen relaciones remanentes más elevadas tienen duraciones de repetición más altas y sobresalen más en las propiedades fotocromáticas.

25 (5) Propiedad de revestimiento.

El agente de revestimiento se revistió por rotación mediante el método anterior, y la apariencia del revestimiento después del curado se evaluó visualmente sobre la siguiente base.

- 30
- O: El revestimiento no tenía problemas.
 - Δ: El revestimiento fue parcialmente irregular.
 - ⊖: El revestimiento era defectuoso.

35 (6) Viscosidad.

Se midió la viscosidad del agente de revestimiento usando un viscosímetro (Canon Fenske) en un recipiente a temperatura constante mantenido a 25 °C.

40 (7) Contracción volumétrica por polimerización.

La gravedad específica (ρ_m) de la composición polimerizable y curable y la gravedad específica (ρ_p) del cuerpo curado obtenido se midieron, y un valor de $\{(\rho_p - \rho_m)/\rho_p \times 100\}$ se encontró como la contracción volumétrica por polimerización (%).

45 A continuación se describen abreviaturas y nombres de los compuestos utilizados en los siguientes ejemplos.

<Componentes polimerizables radicalariamente (A)>

50 Silsesquioxano que tiene un grupo polimerizable radicalariamente (A1);

AC-SQ TA-100:

Poliacriloxipropilpoliorganosiloxano {fabricado por Toa Gosei Co.}.

55 Basándose en RMN ^{29}Si , se confirmó que era una mezcla de compuestos que tenían estructura de jaula, estructura de escalera y estructura aleatoria.

Relación de grupos polimerizables radicalariamente, 100 %.

Peso molecular promedio en peso, 2100.

MAC-SQ TM-100:

Polimetacriloxipropilpoliorganosiloxano {fabricado por Toa Gosei Co.}.

60 Basándose en RMN ^{29}Si , se confirmó que era una mezcla de compuestos que tenían estructura de jaula, estructura de escalera y estructura aleatoria.

Relación de grupos polimerizables radicalariamente, 100 %.

Peso molecular promedio en peso, 2500.

PMS1:

65 Polimetacriloxipropilpoliorganosiloxano.

Metacrilato de 3-trimetoxisililpropilo, que fue el material de partida, 3 equivalentes de agua con respecto al material

de partida, 0,01 equivalentes de hidróxido sódico (catalizador) y 2-propanol (disolvente de reacción) en una cantidad de una vez (vol/p) la cantidad del material de partida, se mezclaron e hicieron reaccionar a 20 °C durante 3 horas. Posteriormente, se añadió acetato de etilo seguido de lavado con agua, y el disolvente del mismo se concentró para obtener el polimetacriloxipropilpoliorganosiloxano (PMS1). Basándose en RMN ¹H, se confirmó que el material de partida se había consumido por completo. Basándose en RMN ²⁹Si, además, se confirmó que era una mezcla de compuestos que tenían estructura de jaula, estructura de escalera y estructura aleatoria.

Relación de grupos polimerizables radicalariamente, 100 %.

Peso molecular promedio en peso, 6600.

PMS2:

Polimetacriloxipropilpoliorganosiloxano.

Metacrilato de 3-trimetoxisililpropilo, que fue el material de partida, 3 equivalentes de agua con respecto al material de partida y 0,01 equivalentes de hidróxido sódico (catalizador), se usaron e hicieron reaccionar a 10 °C durante 3 horas pero sin usar disolvente de reacción. Después de la reacción, se añadió tolueno a esto, y el catalizador se eliminó lavando con agua, seguido de concentración para obtener el polimetacriloxipropilpoliorganosiloxano (PMS2). Basándose en RMN ¹H, se confirmó que el material de partida se había consumido por completo. Basándose en RMN ²⁹Si, además, se confirmó que era una mezcla de compuestos que tenían estructura de jaula, estructura de escalera y estructura aleatoria.

Relación de grupos polimerizables radicalariamente, 100 %.

Peso molecular promedio en peso, 18000.

PMS3:

Polimetacriloxipropilpoliorganosiloxano.

Metacrilato de 3-trimetoxisililpropilo, que fue el material de partida, 2 equivalentes de agua con respecto al material de partida y 0,01 equivalentes de hidróxido sódico (catalizador), se usaron e hicieron reaccionar a 5°C durante 12 horas pero sin usar disolvente de reacción. Después de la reacción, se añadió tolueno a esto, y el catalizador se eliminó lavando con agua, seguido de concentración para obtener el polimetacriloxipropilpoliorganosiloxano (PMS3). Basándose en RMN ¹H, se confirmó que el material de partida se había consumido por completo. Basándose en RMN ²⁹Si, además, se confirmó que era una mezcla de compuestos que tenían estructura de jaula, estructura de escalera y estructura aleatoria.

Relación de grupos polimerizables radicalariamente, 100 %.

Peso molecular promedio en peso, 34000.

PMS4:

Producto de condensación de copolímero de polimetacriloxipropilpoliorganosiloxano y polimetilpoliorganosiloxano.

Un material de partida que era la mezcla de 80 % en moles de metacrilato de 3-trimetoxisililpropilo y 20 % en moles de metiltrimetoxisilano, 3 equivalentes de agua con respecto a la suma de los números molares del material de partida, 0,01 equivalente de hidróxido sódico y 2-propanol (disolvente de reacción) en una cantidad de una vez (vol/p) la cantidad de material de partida, se mezclaron e hicieron reaccionar a 20 °C durante 4 horas. Posteriormente, a esto se añadió acetato de etilo seguido de lavado con agua, y el disolvente del mismo se concentró para obtener el producto de copolicondensación del mismo (PMS4). Basándose en RMN ¹H, se confirmó que el material de partida se había consumido por completo. Basándose en RMN ²⁹Si, además, se confirmó que era una mezcla de compuestos que tenían estructura de jaula, estructura de escalera y estructura aleatoria.

Relación de grupos polimerizables radicalariamente, 80%.

Peso molecular promedio en peso, 5100.

PMS5:

Producto de condensación de copolímero de polimetacriloxipropilpoliorganosiloxano y polimetilpoliorganosiloxano.

Un material de partida que era la mezcla de 70 % en moles de metacrilato de 3-trimetoxisililpropilo y 30 % en moles de metiltrimetoxisilano, 0,06 equivalentes de solución acuosa de cloruro de hidrógeno (1 M) con respecto al material de partida y 2-propanol (disolvente de reacción) en una cantidad de 2 veces (vol/p) la cantidad del material de partida, se mezclaron e hicieron reaccionar a 50°C durante 13 horas. Después de la reacción, el producto de reacción se lavó con agua y se concentró para obtener el producto de copolicondensación del mismo (PMS5). Basándose en RMN ¹H, se confirmó que el material de partida se había consumido por completo. Basándose en RMN ²⁹Si, además, se confirmó que era una mezcla de compuestos que tenían estructura de escalera y estructura aleatoria.

Relación de grupos polimerizables radicalariamente, 70%.

Peso molecular promedio en peso, 2700.

Monómeros difuncionales polimerizables radicalariamente (A2); Monómeros difuncionales de cadena larga polimerizables radicalariamente (A2').

BPE500:

2,2-bis(4-metacriloliloxipolietoxifenil)propano.

Longitud media (a + b) de la cadena de etilenglicol: 10

Peso molecular promedio: 804

Dureza Rockwell de escala L del homopolímero < 40

A-BPE:

ES 2 768 345 T3

2,2-bis(4-acriloiloxipolietoxifenil)propano.

- 5 Longitud media (a + b) de la cadena de etilenglicol: 10
Peso molecular promedio: 776
Dureza Rockwell de escala L del homopolímero < 20

9G:
Dimetacrilato de polietilenglicol.

- 10 Longitud media de la cadena de etilenglicol: 9 (pero valor medio de a + b es 8)
Peso molecular promedio: 536
Dureza Rockwell de escala L del homopolímero < 20

- 15 14G:
Dimetacrilato de polietilenglicol.

- 20 Longitud media de la cadena de etilenglicol: 14 (pero valor medio de a + b es 13)
Peso molecular promedio: 770
Dureza Rockwell de escala L del homopolímero < 20

A400:
Diacrilato de polietilenglicol.

- 25 Longitud media de la cadena de etilenglicol: 9 (pero valor medio de a + b es 8)
Peso molecular promedio: 508
Dureza Rockwell de escala L del homopolímero < 20

Monómeros difuncionales de cadena corta polimerizables radicalariamente (A2").

- 30 3G:
Dimetacrilato de trietilenglicol.

- 35 Longitud media de la cadena de etilenglicol: 3 (pero valor medio de a + b es 2)
Peso molecular promedio: 286

4G:
Dimetacrilato de tetraetilenglicol.

- 40 Longitud media de la cadena de etilenglicol: 4 (pero valor medio de a + b es 3)
Peso molecular promedio: 330

BPE100:
2,2-bis(4-metacrililoiloxipolietoxifenil)propano.

- 45 Longitud media (a + b) de la cadena de etilenglicol: 2,6
Peso molecular promedio: 478

3PG:
Dimetacrilato de tripropilenglicol.

- 50 Longitud media de la cadena de propilenglicol: 3 (pero valor medio de a + b es 2)
Peso molecular promedio: 328

Otros monómeros polimerizables radicalariamente (A3).

- 55 TMPT:
Trimetacrilato de trimetilolpropano

- 60 PETA:
Tetrakisacrilato de pentaeritritol

M90G:

Metacrilato de metoxipolietilenglicol (longitud media de la cadena de etilenglicol: 9, peso molecular promedio: 468)

- 65 GMA:
Metacrilato de glicidilo

UA-1:

Dimetacrilato de uretano obtenido haciendo reaccionar diisocianato de isoforona con monometacrilato de polietilenglicol (longitud media de la cadena de etilenglicol: 9) en una relación molar de 1:2.

UA-2:

5 Dimetacrilato de uretano obtenido haciendo reaccionar diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno con acrilato de hidroxietilo en una relación molar de 1:2. α MS:

α -Metilestireno.

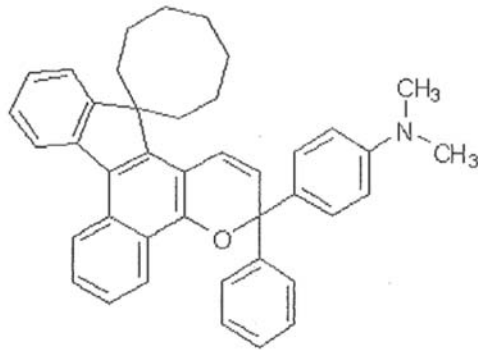
MSD:

α -Metilestireno dimérico

10

<Compuestos fotocromáticos (B)>

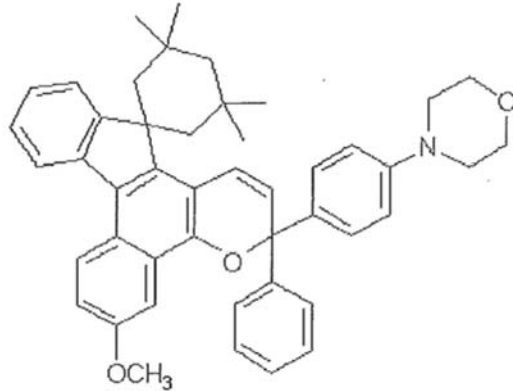
[Compuesto químico 23]



PC1

15

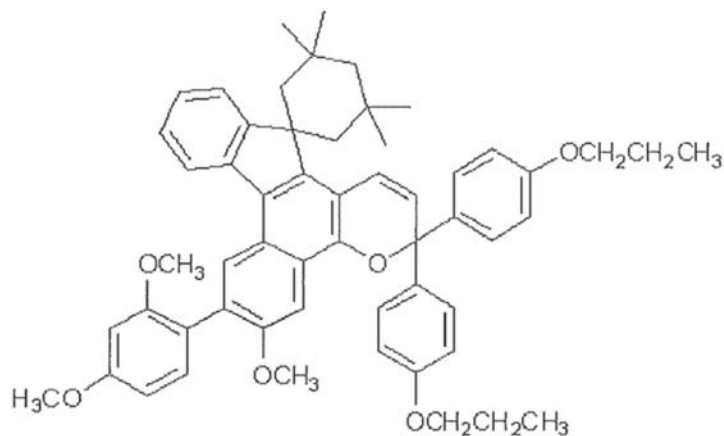
[Compuesto químico 24]



PC2

20

[Compuesto químico 25]



PC3

<Iniciadores de polimerización>

CGI 1800:

5 Una mezcla de 1-hidroxiciclohexilfenilcetona y bis(2,6-dimetoxibenzoil-2,4,4-trimetil-pentil)fosfinóxido (relación en peso: 3 a 1). Perbutilo ND: peroxineodecanoato de t-butilo.

Perocta O:

1,1,3,3-Tetrametilbutilperoxi-2-etilhexanoato.

<Fotoestabilizador de amina impedida>

10 TINUVIN 765

Sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo).

15 Antioxidante de fenol impedido.

IRGANOX 245

20 Etilenbis(oxietilen)bis[3-(5-terc-butil-4-hidroxi-m-toluil)propionato],

<Imprimación de curado con humedad>

TR-SC-P fabricado por Tokuyama Co.

25 Evaluación de las lentes revestidas fotocromáticas.

<Ejemplo 1>

El componente polimerizable radicalariamente (A) se preparó mezclando los siguientes componentes conjuntamente.

AC-SQ TA-100 (componente de silsesquioxano (A1))	5 partes en masa
BPE 500 (monómero difuncional polimerizable radicalariamente (A2))	100 partes en masa
A 100 partes en masa del componente polimerizable radicalariamente (A) preparado de este modo, se añadieron:	
PC1 (compuesto fotocromático (B))	2 partes en masa,
TINUVIN 765 (fotoestabilizador)	5 partes en masa,
IRGANOX 245 (antioxidante)	3 partes en masa,
CGI 1800 (iniciador de polimerización)	0,5 partes en masa,

30 que se mezclaron conjuntamente en un grado suficiente para obtener una composición fotocromática curable (agente de revestimiento) para uso como agente de revestimiento.

35 A continuación, como material óptico, se proporcionó una lente plástica de resina de tiouretano (MR) que tenía un grosor de 2 mm y un índice de refracción de 1,60.

40 Usando un revestidor por rotación (1H-DX2, fabricado por MIKASA Co.), se aplicó la imprimación curable por humedad anterior sobre la superficie de la lente plástica (MR) a una velocidad de rotación de 70 rpm durante 15 segundos y, posteriormente, a 1000 rpm durante 10 segundos.

45 A continuación, la lente plástica (MR) se revistió por rotación con aproximadamente 2 g del agente de revestimiento anterior a una velocidad de rotación de 60 rpm durante 40 segundos y, posteriormente, a 600 rpm durante 10 a 20 segundos para que el espesor del revestimiento fotocromático fuera 40 mm. La lente revestida en su superficie con el agente de revestimiento se irradió con luz de una lámpara de haluro metálico con una potencia de 200 mW/cm² durante 90 segundos en una atmósfera de gas nitrógeno para curar el revestimiento. Posteriormente, el calentamiento se realizó a 110 °C durante una hora para preparar la lente revestida fotocromática.

50 La lente así preparada se evaluó para su dureza Vickers, densidad de color que había desarrollado, vida media de decoloración y durabilidad de repetición (relación remanente). Además, la composición curable fotocromática (agente de revestimiento) preparada anteriormente se midió para su viscosidad, contracción volumétrica por polimerización y propiedades de revestimiento.

55 La Tabla 1 muestra la composición básica de la composición curable fotocromática y la Tabla 6 muestra los resultados que se midieron y evaluaron.

<Ejemplos 2 a 77>

Las composiciones curables fotocromáticas (agentes de revestimiento) se prepararon realizando la misma operación que la del Ejemplo 1 pero preparando el componente polimerizable radicalariamente (A) usando los componentes de

silsesquioxano (A1) que tienen grupos polimerizables radicalariamente, monómeros difuncionales polimerizables radicalariamente (A2) y otros monómeros polimerizables (A3) mostrados en las Tablas 1 a 5 y, además, utilizando los compuestos fotocromáticos (B) mostrados en las Tablas 1 a 5. Las lentes fotocromáticas se obtuvieron a partir los mismos basándose en el método de revestimiento.

5 Las lentes obtenidas y las composiciones curables fotocromáticas preparadas (agentes de revestimiento) se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1 para obtener los resultados que se muestran en las Tablas 6 y 7.

Tabla 1

N.º de Ej.	(A) Componentes polimerizables radicalariamente (partes en masa)			*
	Componente (A1)	Componente (A2)	Componente (A3)	
1	AC-SQ TA-100 (5)	BPE500 (100)	-	PC1 (2)
2	AC-SQ TA-100 (10)	BPE500 (100)	-	PC1 (2)
3	AC-SQ TA-100 (25)	BPE500 (100)	-	PC1 (2)
4	AC-SQ TA-100 (50)	BPE500 (100)	-	PC1 (2)
5	AC-SQ TA-100 (100)	BPE500 (100)	-	PC1 (2)
6	AC-SQ TA-100 (250)	BPE500 (100)	-	PC1 (2)
7	AC-SQ TA-100 (5)	BPE500 (100)	TMPT(10)	PC1 (2)
8	AC-SQ TA-100 (10)	BPE500 (100)	TMPT(10)	PC1 (2)
9	AC-SQ TA-100 (15)	BPE500 (100)	TMPT (25)	PC1 (2)
10	AC-SQ TA-100 (15)	BPE500 (100)	TMPT (50)	PC1 (2)
11	AC-SQ TA-100 (25)	BPE500 (100)	TMPT (15)	PC1 (2)
12	AC-SQ TA-100 (35)	BPE500 (100)	TMPT (35)	PC1 (2)
13	AC-SQ TA-100 (40)	BPE500 (100)	TMPT (60)	PC1 (2)
14	AC-SQ TA-100 (20)	BPE500(40)3G(60)	-	PC1 (2)

*: (B) (pts. en masa con un total de A como 100 pts.

Tabla 2

N.º de Ej.	(A) Componentes polimerizables radicalariamente (partes en masa)			*
	Componente (A1)	Componente (A2)	Componente (A3)	
15	AC-SQ TA-100 (10)	BPE500 (70) 9G(30)	TMPT(10) GMA(1)	PC1 (2)
16	AC-SQ TA-100 (15)	BPE500 (70) 9G(30)	TMPT(25) GMA(1)	PC1 (2)
17	AC-SQ TA-100 (15)	BPE500 (70) 9G(30)	TMPT(35) GMA(1)	PC1 (2)
18	AC-SQ TA-100 (25)	BPE500 (70) 9G(30)	TMPT(15) GMA(1)	PC1 (2)
19	AC-SQ TA-100 (30)	BPE500 (60) 9G(40)	TMPT(30) GMA(1)	PC1 (2)
20	AC-SQ TA-100 (40)	BPE500 (80) 9G(20)	TMPT(60) GMA(1)	PC1 (2)
21	AC-SQ TA-100 (50)	BPE500 (70) 9G(30)	TMPT(15) GMA(1)	PC1 (2)
22	AC-SQ TA-100 (60)	BPE500 (80) 9G(20)	TMPT(40) GMA(1)	PC1 (2)
23	AC-SQ TA-100 (60)	BPE500 (70) 9G(30)	TMPT(60) GMA(1)	PC1 (2)
24	MAC-SQ TM-100 (15)	BPE500 (80) 9G(20)	TMPT(15) GMA(1)	PC1 (2)
25	MAC-SQ TM-100 (30)	BPE500 (80) 9G(20)	TMPT(15) GMA(1)	PC1 (2)
26	MAC-SQ TM-100 (60)	BPE500 (80) 9G(20)	TMPT(15) GMA(1)	PC1 (2)
27	MAC-SQ TM-100 (100)	BPE500 (80) 9G(20)	TMPT(20) GMA(1)	PC1 (2)
28	MAC-SQ TM-100 (15)	BPE500 (80) 9G(20)	TMPT(30) GMA(1)	PC1 (2)
29	MAC-SQ TM-100 (30)	BPE500 (80) 9G(20)	TMPT(40) GMA(1)	PC1 (2)
30	MAC-SQ TM-100 (40)	BPE500 (80) 9G(20)	TMPT(60) GMA(1)	PC1 (2)

*: (B) (pts. en masa con un total de A como 100 pts. en masa

Tabla 3

(A) Componentes polimerizables radicalariamente (partes en masa)				
N.º de Ej.	Componente (A1)	Componente (A2)	Componente (A3)	*
31	MAC-SQ TM-100 (80)	9G (100)	TMPT (80) GMA(2)	PC2 (2)
32	MAC-SQ TM-100 (80)	14G (100)	TMPT(80) GMA(2)	PC2 (2) PC2 (2)
33	AC-SQ TA-100 (15)	BPE500 (100)	TMPT (50) GMA(2)	PC2 (2)
34	AC-SQ TA-100 (15)	BPE500 (100)	UA-1(30) TMPT (50) GMA(2)	
35	AC-SQ TA-100 (15)	BPE500 (80)	UA-2 (30) TMPT (50)	PC3 (3)
36	AC-SQ TA-100 (40)	BPE500 (80)	9G(20) GMA(2)	PC3 (3)
37	AC-SQ TA-100 (15)	BPE500 (80)	9G(20) GMA(2)	PC3 (3)
38	AC-SQ TA-100 (40)	BPE500 (80)	9G(20) GMA(2)	PC3 (3)
39	PMS1 (100)	BPE500 (100)	-	PC1 (2)
40	PMS1 (30)	BPE500 (80)	TMPT (15) GMA(1)	PC1 (2)
41	PMS1 (60)	BPE500 (80)	9G(20) GMA(1)	PC1 (2)
42	PMS1 (100)	BPE500 (80)	9G (20) GMA(1)	PC1 (2)
43	PMS1 (30)	BPE500 (80)	9G(20) GMA(1)	PC3 (3)
44	PMS1 (40)	BPE500 (80)	9G(20) GMA(1)	PC3 (3)
45	PMS1 (80)	14G(100)	TMPT (80) GMA(2)	PC3 (3)

*: (B) (pts. en masa con un total de A como 100 pts. en masa)

Tabla 4

(A) Componentes polimerizables radicalariamente (partes en masa)				
N.º de Ej.	Componente (A1)	Componente (A2)	Componente (A3)	*
46	PMS2 (100)	BPE500 (100)		PC1 (2)
47	PMS2 (30)	BPE500 (80)	TMPT(15) GMA(1)	PC1 (2)
48	PMS2 (60)	BPE500 (80)	9G(20) GMA(1)	PC1 (2)
49	PMS2 (100)	BPE500 (80)	9G(20) GMA(1)	PC1 (2)
50	PMS2 (30)	BPE500 (80)	9G(20) GMA(1)	PC3(3)
51	PMS2 (40)	BPE500 (80)	9G(20) GMA(1)	PC3 (3)
52	PMS2 (80)	14G(100)	TMPT(80) GMA(2)	PC3 (3)
53	PMS3 (100)	BPE500 (100)	-	PC1 (2)
54	PMS3 (30)	BPE500 (80)	TMPT(15) GMA(1)	PC1 (2)
55	PMS3 (100)	BPE500 (80)	9G(20) GMA(1)	PC3 (3)
56	PMS3 (30)	BPE500 (80)	9G(20) GMA(1)	PC1 (2)
57	PMS3 (80)	14G(100)	TMPT(80) GMA(2)	PC2 (2)
58	PMS4 (100)	BPE500 (100)		PC1 (2)

(continuación)

N.º de Ej.	(A) Componentes polimerizables radicalariamente (partes en masa)			*
	Componente (A1)	Componente (A2)	Componente (A3)	
59	PMS4 (30)	BPE500 (80) 9G(20)	TMPT(15) GMA(1)	PC1 (2)
60	PMS4 (60)	BPE500 (80) 9G(20)	TMPT(15) GMA(1)	PC1 (2)

*: (B) (pts. en masa con un total de A como 100 pts. en masa)

Tabla 5

N.º de Ej.	(A) Componentes polimerizables radicalariamente (partes en masa)			*
	Componente (A1)	Componente (A2)	Componente (A3)	
61	PMS4 (100)	BPE500 (80) 9G(20)	TMPT(20) GMA(1)	PC3 (3)
62	PMS4 (30)	BPE500 (80) 9G(20)	TMPT(40) GMA(1)	PC3 (3)
63	PMS4 (80)	14G(100)	TMPT(80) GMA(2)	PC3 (3)
64	PMS5 (100)	BPE500 (100)	-	PC1 (2)
65	PMS5 (30)	BPE500 (80) 9G(20)	TMPT(15) GMA(1)	PC1 (2)
66	AC-SQ TA-100 (33)	3G (100)	-	PC1 (2)
67	PMS1 (100)	14G(100)	TMPT(100) GMA(3)	PC1 (2)
68	PMS1 (200)	14G(100)	TMPT(150) GMA(5)	PC1 (2)
69	PMS1 (300)	14G(100)	TMPT(250) GMA(6)	PC1 (2)
70	PMS1 (18)	A-BPE(66) 14G(34)	TMPT(60) GMA(1)	PC3 (3)
71	PMS1 (18)	A-BPE(33) 9G(33) 14G(34)	TMPT(60) GMA(1)	PC3 (3)
72	PMS1 (45)	A-BPE(20) 9G(40) 14G(40)	TMPT(80) GMA(2)	PC3 (3) PC3 (3)
73	PMS1 (90)	9G(40) 14G(60)	TMPT(100) GMA(3)	
74	PMS1 (120)	14G(100)	TMPT(100) GMA(2)	PC3 (3)
75	PMS1 (80)	BPE500(30) 14G(70)	TMPT(45) GMA(2)	PC3 (3)
76	PMS1 (90)	BPE500(50) 14G(50)	TMPT(60) GMA(2)	PC3 (3)
77	PMS1 (60)	BPE500(40) 14G(60)	TMPT(25) GMA(2)	PC3 (3)

*: (B) (pts. en masa con un total de A como 100 pts. en masa)

Tabla 6

N.º de Ej.	Dureza Vickers 10 gf* 30 s	Propiedad fotocromática					Propiedad de revestimiento
		Densidad de color	Vida media de decoloración (s)	Durabilidad de repetición Relación remanente (%)	Viscosidad (cPs)	Contracción volumétrica por polimerización (%)	
1	4,6	1,1	75	80	340	6,0	○
2	4,8	1,1	70	81	350	6,0	○
3	5,2	1,2	66	80	380	6,1	○
4	5,6	1,3	60	79	430	6,2	○
5	6,4	1,4	55	78	490	6,3	○
6	8,5	1,2	65	62	800	6,4	△
7	5,0	1,1	72	80	230	6,8	○
8	5,2	1,1	68	81	240	6,8	○

ES 2 768 345 T3

(continuación)

N.º de Ej.	Dureza Vickers 10 gf* 30 s	Propiedad fotocromática					Propiedad de revestimiento
		Densidad de color	Vida media de decoloración (s)	Durabilidad de repetición Relación remanente (%)	Viscosidad (cPs)	Contracción volumétrica por polimerización (%)	
9	5,5	1,2	63	80	190	7,7	○
10	5,8	1,2	60	81	130	8,8	○
11	5,6	1,2	61	80	300	7,1	○
12	5,9	1,2	58	80	230	8,0	○
13	6,2	1,3	57	80	180	8,8	○
14	6,5	0,9	88	80	130	7,6	○
15	5,1	1,1	66	81	160	7,3	○
16	5,4	1,2	61	81	180	8,1	○
17	5,7	1,2	58	80	150	7,0	○
18	5,5	1,2	58	81	220	7,5	○
19	5,8	1,2	56	80	200	8,3	○
20	6,1	1,3	54	80	170	9,0	○
21	5,9	1,2	56	80	300	7,3	○
22	6,2	1,3	54	81	340	8,2	○
23	6,5	1,3	53	80	220	8,9	○
24	5,3	1,2	65	80	200	7,4	○
25	5,9	1,2	56	81	240	7,3	○
26	6,5	1,3	53	80	390	7,2	○
27	7,7	1,4	50	79	440	7,2	○
28	5,6	1,2	58	81	230	7,4	○
29	6,2	1,3	54	80	240	8,4	○
30	6,5	1,3	52	80	150	9,0	○
31	6,2	1,1	53	79	110	9,7	○
32	6,0	1,1	53	80	130	9,0	○
33	6,0	1,1	70	79	380	8,4	○
34	6,4	1,1	76	80	300	7,5	○
35	5,7	1,1	57	85	130	9,0	○
36	6,1	1,1	53	84	180	9,0	○
37	5,4	1,0	57	85	130	9,0	○
38	5,8	1,0	53	85	180	9,0	○
39	6,9	1,4	55	80	460	4,8	○
40	6,1	1,3	54	81	270	6,7	○
41	6,6	1,3	52	81	390	6,1	○
42	7,8	1,5	50	78	420	5,9	○
43	6,4	1,4	52	79	270	7,9	○
44	6,7	1,3	50	80	180	8,4	○
45	6,4	1,2	50	81	150	8,0	○

Tabla 7

N.º de Ej.	Dureza Vickers 10 gf* 30 s	Propiedad fotocromática					Propiedad de revestimiento
		Densidad de color	Vida media de decoloración (s)	Durabilidad de repetición Relación remanente (%)	Viscosidad (cPs)	Contracción volumétrica por polimerización (%)	
46	6,8	1,4	54	82	480	4,5	○
47	6,1	1,3	54	81	310	6,6	○
48	6,5	1,4	50	80	450	6,0	○
49	7,7	1,5	49	80	470	5,6	○
50	6,4	1,3	52	79	310	7,8	○

(continuación)

N.º de Ej.	Dureza Vickers 10 gf* 30 s	Propiedad fotocromática			Viscosidad (cPs)	Contracción volumétrica por polimerización (%)	Propiedad de revestimiento
		Densidad de color	Vida media de decoloración (s)	Durabilidad de repetición Relación remanente (%)			
51	6,6	1,4	50	81	200	8,3	○
52	6,4	1,2	51	81	170	7,9	○
53	6,6	1,4	53	82	740	4,4	△
54	6,0	1,1	51	80	360	6,5	○
55	7,7	1,3	48	80	500	5,5	△
56	6,3	1,2	52	79	270	7,8	○
57	6,0	1,0	50	80	180	7,8	○
58	6,8	1,2	56	81	490	4,7	○
59	6,2	1,0	58	80	270	6,6	○
60	6,3	1,2	55	81	250	6,1	○
61	7,7	1,2	52	80	440	5,8	○
62	6,3	1,1	55	79	250	7,9	○
63	5,9	1,0	53	81	140	8,0	○
64	7,1	0,7	93	73	450	4,2	○
65	6,7	0,8	90	72	220	5,8	○
66	7,4	0,8	130	80	60	8,4	○
67	10,0	1,1	62	82	160	8,2	○
68	12,4	0,9	68	81	220	8,0	○
69	13,3	0,8	73	82	300	8,4	○
70	6,4	1,2	46	77	350	8,8	○
71	7,8	1,0	71	78	150	9,2	○
72	9,8	1,0	65	79	170	9,1	○
73	11,5	1,1	52	83	160	8,2	○
74	12,2	1,3	45	82	180	7,9	○
75	8,3	1,0	54	81	150	7,2	○
76	7,4	1,1	46	80	140	7,6	○
77	6,6	1,0	50	82	190	6,9	○

<Ejemplos Comparativos 1 a 3>

- 5 La operación se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 pero preparando los componentes polimerizables radicalariamente (A) usando los componentes de silsesquioxano (A1), monómeros difuncionales polimerizables radicalariamente (A2) y otros monómeros polimerizables (A3) mostrados en la Tabla 8, y se evaluaron las propiedades. Los resultados fueron los mostrados en la Tabla 9.

Tabla 8

N.º de Ej.	(A) Componentes polimerizables radicalariamente (partes en masa)			*
	Comp.	Componente (A1)	Componente (A2)	
1			BPE500 (100)	PC1 (2)
2		AC-SQ TA-100 (50)	-	TMPT (50) PC1 (2)
3		PMS1 (50)	-	TMPT (50) GMA(1) PC1 (2)

*: (B) (pts. en masa con un total de A como 100 pts. en masa)

10

Tabla 9

N.º de Ej. Comp.	Dureza Vickers 10 gf* 30 s	Propiedad fotocromática			Viscosidad (cPs)	Contracción volumétrica por polimerización (%)	Propiedad de revestimiento
		Densidad de color	Vida media de decoloración (s)	Durabilidad de repetición Relación remanente (%)			
1	3,6	1,0	63	80	330	6,0	○
2	10,2	1,2	63	32	180	10,8	3
3	10,9	1,2	60	41	190	10,6	3

No se usó componente de silsesquioxano (A1) en el Ejemplo comparativo 1. Por tanto, la lente fotocromática exhibió

una baja viscosidad Vickers con el revestimiento fotocromático obtenido usando la composición curable fotocromática.

El monómero difuncional polimerizable radicalariamente (A2) no se usó ni en el Ejemplo Comparativo 2 ni en el Ejemplo Comparativo 3. Por tanto, las lentes fotocromáticas obtenidas en los ejemplos comparativos 2 y 3 desarrollaron muchas grietas en el revestimiento. Además, su durabilidad de repetición fue muy baja.

Evaluación de los materiales ópticos fotocromáticos preparados por el método en masa.

<Ejemplo 78>

El componente polimerizable radicalariamente (A) se preparó mezclando los siguientes componentes: Componente de silsesquioxano (A1);

PMS1: 20 partes en masa

Monómero difuncional polimerizable radicalariamente (A2); Monómero difuncional de cadena larga polimerizable radicalariamente (A2').

BPE 500: 10 partes en masa

Monómero difuncional de cadena corta polimerizable radicalariamente (A2").

BPE 100: 60 partes en masa

4G: 30 partes en masa

Otros monómeros polimerizables radicalariamente;

GMA: 1 parte en masa

α MS: 8 partes en masa

MSD: 1 parte en masa

A 100 partes en masa del componente polimerizable radicalariamente (A) preparado de este modo, se añadieron:

PC1 (compuesto fotocromático (B)) 0,04 partes en masa,

TINUVIN 765 (fotoestabilizador) 0,1 partes en masa,

Perbutilo ND (iniciador de polimerización) 1 parte en masa

Perocta O (iniciador de polimerización) 0,1 parte en masa, que se mezclaron conjuntamente en un grado suficiente para obtener una composición curable fotocromática para uso como material para formar un material óptico fotocromático mediante un método en masa.

La composición curable se vertió en un molde constituido por una placa de vidrio y una junta de un copolímero de etileno/acetato de vinilo, y se polimerizó por moldeo.

Usando un horno de aire, la polimerización se realizó elevando gradualmente la temperatura de 30 °C a 90 °C durante un tiempo de 18 horas y manteniendo la temperatura a 90 °C durante 2 horas. Después de terminar la polimerización, el polímero se retiró del molde del vidrio.

El cuerpo curado fotocromático obtenido (2 mm de grosor) como muestra se irradió con rayos ultravioleta de una lámpara de xenón {L-2480 (300 W) SHL-100, fabricada por Hamamatsu Photonics Co.} a través de un filtro de aeromasa (fabricado por Corning Co.) a 20 °C \pm 1 °C durante 120 segundos para desarrollar el color, y se midieron sus propiedades fotocromáticas.

La irradiación con rayos ultravioleta fue tal que la intensidad del haz en la superficie del polímero fue de 2,4 mW/cm² a 365 nm y 24 mW/cm² a 245 nm.

Las propiedades fotocromáticas se evaluaron por el mismo método que se evaluaron las lentes revestidas fotocromáticas anteriores.

En cuanto a la moldeabilidad, el cuerpo fotocromático curado (2 mm de grosor) se iluminó con luz de una lámpara de mercurio de alta presión, y los grados de estrías que se proyectaron se evaluaron de la siguiente manera.

O: No se formaron estrías.

Δ : Se formaron estrías en cierta medida.

$\text{\textcircled{3}}$: Se formaron estrías visiblemente.

<Ejemplos 79 a 84>

Se prepararon las composiciones curables fotocromáticas mostradas en la Tabla 10, y a partir de las mismas se obtuvieron cuerpos curados de la misma manera que en el Ejemplo 78 y se evaluaron. Cuando A en la fórmula general (1) es grupo etileno o grupo propileno, los valores medios a + b en la Tabla 10 excluyen el grupo etilenoxi o el grupo propilenoxi formado por A. Los resultados fueron como se muestran en la Tabla 11.

Tabla 10

N.º de Ej.	(A) Componentes polimerizables radicalariamente (partes en masa)				Componente (A3)	*
	Componente (A1)	Componente (A2)		Valor medio de a + b		
		Componente (A2')	Componente (A2'')			
78	PMS1 (20)	BPE500(10)	BPE100(60) 4G(30)	3,2	GMA(1) α MS(8) MSD(1)	PC1 (0,04)
79	PMS1 (30)	BPE500(20) A400 (10)	BPE100(70)	4,1	GMA(1) α MS(8) MSD(1) TMPT(10)	PC1 (0,04)
80	PMS1 (20)	BPE500(10)	BPE100(60) 4G(30)	3,2	GMA(1) α MS(8) MSD(1) UA-2(30) M90G(7)	PC1 (0,04)
81	PMS1 (20)	A400(30)	3PG(70)	3,5	GMA(1) MSD(2) M90G(7)	PC1 (0,04)
82	PMS1 (15)	A400(20)	3PG(50) 4G(30)	3,3	GMA(1) α MS(1) MSD(1) GMA(1)	PC1 (0,04)
83	PMS1 (100)	BPE500(100)		10	α MS(8) MSD(1) GMA(1)	(0,04)
84	MAC-SQ TM-100 (20)	BPE500(10)	BPE100(60) 4G(30)	3,2	GMA(1) α MS(8) MSD(1)	PC1 (0,04)

*: (B) (pts. en masa con un total de A como 100 pts. en masa)

Tabla 11

N.º de Ej.	Dureza Vickers 10 gf* 30 s	Propiedad fotocromática					Constricción volumétrica por polimerización (%)	Moldeabilidad
		Densidad de color	Vida media de decoloración (s)	Durabilidad de repetición Relación remanente (%)	Viscosidad (cPs)			
78	13,2	1,2	68	92	62	7,5	○	
79	12,6	1,2	62	90	82	7,0	○	
80	14,6	1,2	60	91	58	8,0	○	
81	8,4	1,1	70	90	115	8,2	○	
82	10,1	1,1	66	90	48	7,5	○	
83	11,0	1,1	62	88	135	6,8	△	
84	12,0	1,1	72	92	76	7,7	○	

5 <Ejemplos Comparativos 4 y 5>

La operación se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 78 pero preparando los componentes polimerizables radicalariamente (A) usando los componentes de silsesquioxano (A1), monómeros difuncionales polimerizables radicalariamente (A2) y otros monómeros polimerizables (A3) mostrados en la Tabla 12, y se evaluaron las propiedades. Los resultados fueron los mostrados en la Tabla 13.

Tabla 12

Comp. N.º de Ej.	(A) Componentes polimerizables radicalariamente (partes en masa)				Componente (A3)	*
	Componente (A1)	Componente (A2)		Valor medio de a + b		
		Componente (A2-)	Componente (A2'')			
4	-	BPE500(10)	BPE100(60) 4G(30)	3,2	GMA(1) α MS(8) MSD(1) M90G(10)	PC1 (0,04)

(continuación)

Comp. N.º de Ej.	Componente (A1)	(A) Componentes polimerizables radicalariamente (partes en masa)			Componente (A3)	*
		Componente (A2)		Valor medio de a + b		
		Componente (A2-)	Componente (A2")			
5	PMS1 (20)	-	-	-	GMA(1) α MS(8) MSD(1)	PC1 (0,04)

*: (B) (pts. en masa con un total de A como 100 pts. en masa)

Tabla 13

N.º de Ej. Comp.	Dureza Vickers 10 gf* 30 s	Propiedad fotocromática				Viscosidad (cPs)	Contracción volumétrica por polimerización (%)	Moldeabilidad
		Densidad de color	Vida media de decoloración (s)	Durabilidad de repetición Relación remanente (%)				
4	8,0	0,8	165	91	52	8,4	○	
5	10,0	0,9	95	43	135	5,0	3	

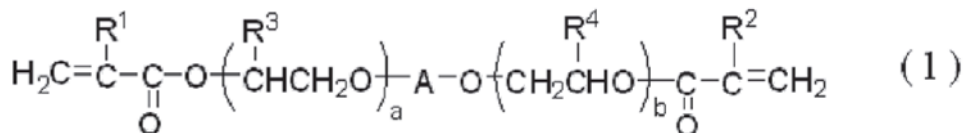
5 No se usó componente de silsesquioxano (A1) en el Ejemplo comparativo 4. Por tanto, el cuerpo curado obtenido usando la composición curable fotocromática no pudo exhibir una densidad de color o tasa de decoloración suficientemente altas. La dureza Vickers fue pequeña.

10 No se usó monómero difuncional polimerizable radicalariamente (A2) en el Ejemplo Comparativo 5. Por tanto, el cuerpo curado obtenido usando la composición curable fotocromática no pudo exhibir una densidad de color o durabilidad suficientemente altas. La capacidad de moldeo fue mala.

REIVINDICACIONES

1. Una composición curable fotocromática que comprende:

5 como componente polimerizable radicalariamente (A), un componente de silsesquioxano (A1) que tiene grupos polimerizables radicalariamente y un monómero difuncional polimerizable radicalariamente (A2) representado por la siguiente fórmula general (1); y un compuesto fotocromático (B);



10

en donde,

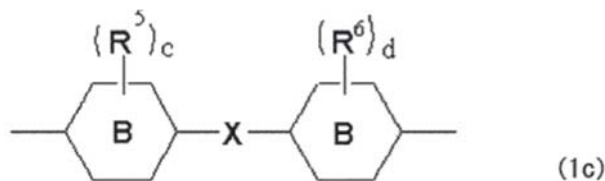
15

a es un número de 0 a 30, y b es un número de 0 a 30 con la condición de que un valor medio de a + b sea 2 a 30, R¹, R², R³ y R⁴ son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y A es un grupo orgánico divalente seleccionado del siguiente grupo con la condición de que el número de átomos de carbono sea 1 a 20;

20

grupo alquileo;
 grupo fenileno sin sustituir;
 grupo fenileno que tiene, como sustituyente, un átomo de halógeno o un grupo alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono; y
 un grupo divalente representado por la siguiente fórmula (1c);

25



en donde en la fórmula (1c),

30

R⁵ y R⁶ son grupos alquilo que tienen 1 a 4 átomos de carbono o átomos de halógeno, c y d son enteros de 0 a 4, el anillo B de 6 miembros es un anillo de benceno o un anillo de ciclohexano, y cuando el anillo B de 6 miembros es el anillo de benceno, X es un grupo divalente representado por -O-, -S-, -S(O)₂-, -C(O)-, -CH₂-, -CH=CH-, -C(CH₃)₂-, -C(CH₃)(C₆H₅)- o mediante la siguiente fórmula (1c-1),

35



y cuando el anillo B de 6 miembros es el anillo ciclohexano, X es un grupo divalente representado por -O-, -S-, -CH₂- o -C(CH₃)₂-;

40

en donde dicho componente de silsesquioxano (A1) contiene dichos grupos polimerizables radicalariamente en un número de 70 a 100 % por el número total de sustituyentes unidos a los átomos de silicio contenidos en el componente de silsesquioxano, y

45

en donde dicho componente de silsesquioxano (A1) está contenido en una cantidad de 1 a 300 partes en masa por 100 partes en masa del monómero difuncional polimerizable radicalariamente (A2).

2. La composición curable fotocromática según la reivindicación 1, en donde dicho componente de silsesquioxano (A1) contiene un silsesquioxano que tiene una estructura de jaula.

50

3. La composición curable fotocromática según la reivindicación 1, en donde dicho componente de silsesquioxano (A1)

tiene un peso molecular promedio en peso de 1.500 a 20.000.

4. La composición curable fotocromática según la reivindicación 1, en donde:

- 5 - dicho monómero difuncional polimerizable radicalariamente (A2) contiene un monómero difuncional polimerizable radicalariamente de cadena larga (A2') que tiene un valor medio $a + b$ de 6 a 30 en la fórmula general (1) como se define en la reivindicación 1; o
- 10 - dicho monómero difuncional polimerizable radicalariamente (A2) contiene un monómero difuncional polimerizable radicalariamente de cadena larga (A2') que tiene un valor medio $a + b$ de 6 a 30 en la fórmula general (1) como se define en la reivindicación 1, y dicho monómero difuncional polimerizable radicalariamente de cadena larga (A2') es un monómero de baja dureza cuyo homopolímero tiene una dureza Rockwell de escala L, medida de conformidad con JIS-B7726, de no más de 40.

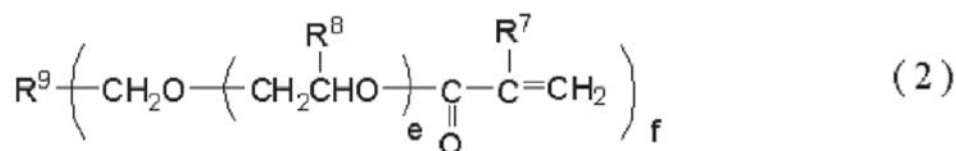
15 5. La composición curable fotocromática según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde dicho compuesto fotocromático (B) es un compuesto que tiene un esqueleto de indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano.

20 6. La composición curable fotocromática según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde dicho compuesto fotocromático (B) está contenido en una cantidad de 0,01 a 20 partes en masa por 100 partes en masa de dicho componente polimerizable radicalariamente (A).

7. La composición curable fotocromática según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que contiene además un iniciador de fotopolimerización o un iniciador de polimerización térmica.

25 8. La composición curable fotocromática según la reivindicación 6, que contiene además otro monómero polimerizable radicalariamente (A3) que no corresponde a dicho componente de silsesquioxano (A1) ni a dicho monómero difuncional polimerizable radicalariamente (A2), estando contenido el otro monómero polimerizable radicalariamente (A3) en una cantidad de 1 a 300 partes en masa por 100 partes en masa de dicho monómero difuncional polimerizable radicalariamente (A2).

30 9. La composición curable fotocromática según la reivindicación 8, en donde el otro monómero polimerizable radicalariamente (A3) contiene un monómero polifuncional polimerizable radicalariamente representado por la siguiente fórmula general (2):



35 en donde,

- 40 R^7 y R^8 son átomos de hidrógeno o grupos metilo,
 R^9 es un grupo orgánico que tiene 1 a 10 átomos de carbono,
 e es un número de 0 a 3, y
 f es un entero de 3 a 6.

45 10. Un agente de revestimiento que comprende la composición curable fotocromática de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

11. El agente de revestimiento según la reivindicación 10 que tiene una viscosidad de 20 a 500 cps (25 °C).

50 12. Una lente fotocromática que tiene un revestimiento fotocromático obtenible por curado del agente de revestimiento de la reivindicación 10 sobre las superficies del material de lente.

13. Un cuerpo curado fotocromático obtenible por curado de la composición curable fotocromática de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.